

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

MARCELO CRISTIANO LÜDKE

**A ROTA METALÚRGICA DO SILÍCIO: DA EXTRAÇÃO DO QUARTZO À
OBTENÇÃO DO SILÍCIO DE GRAU FOTOVOLTAICO**

ARARANGUÁ, SC

Junho 2018

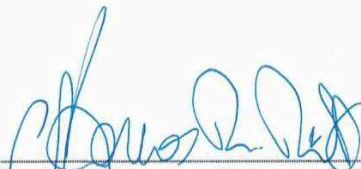
MARCELO CRISTIANO LÜDKE

A ROTA METALÚRGICA DO SILÍCIO: DA EXTRAÇÃO DO QUARTZO À OBTENÇÃO DO SILÍCIO DE GRAU FOTOVOLTAICO

Trabalho de Conclusão de Curso,
apresentado à Universidade Federal de
Santa Catarina, como parte das
exigências para a obtenção do título de
Engenheiro(a) de Energia.

Araranguá, 21 de junho de 2018.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Marcos Roberto Ribas (Orientador)
Universidade Federal de Santa Catarina



Prof. Dr. Giuliano Arns Rampinelli
Universidade Federal de Santa Catarina



Profa. Dra. Kátia Cilene Rodrigues Madruga
Universidade Federal de Santa Catarina

Dedico este trabalho a minha esposa Sabrina e a minha filha Ana Laura.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que tenham contribuído na minha formação tanto acadêmica quanto pessoal. Agradeço a Deus por ter sempre me mantido firme, calmo e me orientado nas horas difíceis que enfrentei na vida. Agradeço, a minha esposa Sabrina e a minha filha Ana Laura por estarem ao meu lado.

“O sucesso é um professor perverso. Ele seduz as pessoas inteligentes e as faz pensar que jamais vão cair.” (Bill Gates)

RESUMO

A capacidade mundial de produção de módulos fotovoltaicos está em expansão, pois se apresenta como uma forma limpa e competitiva de geração de energia elétrica. O presente trabalho tem como objetivo apresentar a sequência das etapas envolvidas na produção dos lingotes de silício monocristalino e multicristalino que são utilizados na fabricação das células de silício cristalino. Para atingir este objetivo, o trabalho foi desenvolvido qualitativamente através de revisão bibliográfica, pesquisando sobre as fontes de silício em minerais e silicatos, forma de processamento das lascas de quartzo leitoso, desde sua mineração até a produção dos lingotes. De todos os minerais silicatos, verificou-se que o quartzo, em especial sua variedade leitosa, é o único mineral que atualmente possui viabilidade técnica e econômica para ser utilizado em processos de purificação para obter o silício utilizado na indústria fotovoltaica. Observou-se, também, que as indústrias de purificação do silício possuem uma série de desafios para atender as demandas de silício da indústria fotovoltaica, pois purificar o silício requer a construção de plantas de alto investimento agregado e que levam anos para serem construídas. Além desses altos investimentos, sua operação consome muita energia elétrica, fazendo com que o silício apresente significativos custos na fabricação das células fotovoltaicas.

Palavras-chave: Silício. Quartzo leitoso. Processo Siemens. Lingote monocristalino.

ABSTRACT

The world's capacity for photovoltaic module production is expanding because presents itself as a clean and competitive form of electric power generation. In this work, it is presented the mineral resources and mining and its sequence of steps to produce monocrystalline and multicrystalline silicon ingots, used to manufacture of crystalline silicon cells. In order to reach this objective, this work was developed qualitatively through a bibliographical review. It was investigated the sources of silicon in minerals and its forms of processing, from mining to the production of the ingots. Of all the silicates, it was found that quartz, especially its milky variety that is the only mineral that currently has technical and economic viability to be used in the photovoltaic industry. It was also observed that the silicon purification facilities have a number of challenges to meet because purifying silicon requires the construction of plants with high aggregate investment. In addition to these high investments, its operation consumes a lot of electrical energy, causing the silicon to present significant costs in the manufacture of photovoltaic cells.

Keywords: Silicon. Milky quartz. Siemens process. Monocrystalline ingots

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Expansão e projeções globais da capacidade fotovoltaica instalada	1
Figura 2	Cristal de quartzo leitoso	15
Figura 3	Classificação visual das lascas de quartzo	16
Figura 4	Pequeno veio de quartzo encaixado em quartzito	24
Figura 5	Lavra de cristal de quartzo, (a) desmonte mecânico e (b) desmonte hidráulico	25
Figura 6	Desmanche e separação dos blocos de quartzo	27
Figura 7	Tamanho dos fragmentos usados pela indústria do silício e o tamanho que sobra	27
Figura 8	Estoques de quartzo britado não aproveitado	28
Figura 9	Representação de diagrama de granulometria do quartzo para fins de produção de silício metalúrgico	29
Figura 10	Rota de processamento das lascas de quartzo para obtenção do silício grau solar	33
Figura 11	Classificação dos tipos de silício e seus respectivos graus de pureza	33
Figura 12	Produção brasileira de SiGM entre os anos de 1973 e 2015	35
Figura 13	Localização nacional das indústrias de produção do SiGM e de ferroligas	36
Figura 14	Partes principais de uma planta de redução do quartzo	39
Figura 15	Usos do SiGM em milhões de toneladas	40
Figura 16	Rotas para obtenção do SiGM, SiGS e SiGE	41
Figura 17	Taxas anuais de crescimento e potência anual instalada de sistemas fotovoltaicos	43
Figura 18	Processo Siemens	45
Figura 19	Reator CVD utilizado para a deposição de silício policristalino	46
Figura 20	Bastões de polisilício obtidos no processo Siemens	47
Figura 21	Mudança esperada na participação das tecnologias de purificação do silício	47

Figura 22	Histórico de variação do preço das células fotovoltaicas de silício em US\$ por watt	52
Figura 23	Etapas do processo Czochralski (CZ) para a formação do lingote monocristalino	53
Figura 24	Ilustração do crescimento do cristal monocristalino no processo CZ.	54
Figura 25	Ilustração do processo FZ	55
Figura 26	Processo de solidificação Bridgeman	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Composição dos principais feldspatos	7
Tabela 2	Rochas que contém o quartzo e suas aplicações	13
Tabela 3	Concentração em ppm das impurezas presentes no SiGM.	37

LISTA DE QUADROS

Quadro 1	Distribuição percentual dos elementos na crosta terrestre	4
Quadro 2	Distribuição dos minerais na crosta terrestre	6
Quadro 3	Resumo de algumas especificações química do quartzo nas mais diversas aplicações	17
Quadro 4	Especificações das lascas de quartzo usadas na produção do SiGM e sílica vítrea	19
Quadro 5	Tolerâncias admissíveis de impurezas no SiGS	38

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

~	aproximadamente
CVD	deposição por vapor químico
c-Si	silício cristalino
Cz	Czochralski
FBR	reator de leito fluidizado
FV	fotovoltaico
FZ	zona flutuante
mc-Si	silício multicristalino
ppb	parte por bilhão
ppm	parte por milhão
ppmw	parte por milhão em massa
pc-Si	silício policristalino
Sc-Si	silício monocristalino
SiGE	silício de grau eletrônico
SiGM	silício de grau metalúrgico
SIGMM	silício de grau metalúrgico melhorado
SiGS	silício de grau solar

SUMÁRIO

1 JUSTIFICATIVA	1
2 OBJETIVO	2
2.1 OBJETIVO ESPECÍFICO	2
3 METODOLOGIA.....	3
4 REFERENCIAL TEÓRICO	3
4.1 O SILÍCIO	4
4.2 FELDSPATO	6
4.3 MICA.....	7
4.4 AREIA DE QUARTZO.....	8
4.5 FONTES ALTERNATIVAS PARA PRODUÇÃO DE SILÍCIO DE GRAU SOLAR (SiGS)	10
4.6 QUARTZO.....	11
4.6.1 Propriedades do quartzo	11
4.6.2 Ocorrências do Quartzo	12
4.6.3 Variedades do quartzo	13
4.6.3.1 Variedade macrocristalina ou cristalina	14
4.6.3.1.1 Quartzo leitoso.....	14
4.6.3.2 Variedades criptocristalina ou microcristalina	15
4.6.4 Classificação da variedade cristalina do quartzo.....	15
4.6.5 Usos e especificações da variedade cristalina do quartzo	16
4.6.6 Especificações do quartzo para utilização no setor fotovoltaico.....	19
4.6.7 Fontes do quartzo	20
4.6.7.1 Fontes primárias do quartzo	20
4.6.7.1.1 Veios (ou filões) hidrotermais	20
4.6.7.1.2 Veios pegmatíticos	21
4.6.7.3 Zonas dos veios de quartzo.....	22
4.6.7.4 Zonas dos veios pegmatitos.....	22
4.6.8 Reservas mundiais de quartzo	22
4.7 MINERAÇÃO DO QUARTZO	24
4.7.1 Garimpagem do cristal de quartzo.....	24
4.7.1.1 Processamento do cristal de quartzo.....	26
4.7.2 Lavra do quartzo leitoso	27

4.7.2.1 Processamento do quartzo	28
4.7.3 Produção nacional de cristal de quartzo e quartzo leitoso	31
4.8 ROTA DE PROCESSAMENTO DAS LASCAS DE QUARTZO LEITOSO	32
4.8.1 Silício Grau Eletrônico e Silício Grau Solar	33
4.8.2 Produção de silício de grau metalúrgico	35
4.8.2.1 Processo de redução carbotérmica do quartzo leitoso	38
4.8.3 Rotas de obtenção do silício grau solar (SiGS)	41
4.8.3.1.1 Processo Siemens	44
4.8.3.2 Produção de SiGS por rotas alternativas	48
4.8.3.3 Processamento final para se obter silício cristalino	50
4.8.3.3.1 Processo Czochralski	52
4.8.3.3.2 Processo Fusão Zonal Flutuante	54
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	57
6. REFERÊNCIAS	59

1 JUSTIFICATIVA

Desde o início do século XXI, a indústria fotovoltaica vem apresentando aumentos anuais na sua capacidade de produção dos módulos fotovoltaicos, impulsionada por custos de fabricação mais baixos. Isso tornou a geração de energia solar fotovoltaica competitiva em relação às outras formas de geração de energia. Devemos ser realistas, a expansão do setor fotovoltaico só ocorreu, pois ela se tornou economicamente competitiva. Sabemos, que nenhum apelo ambiental seria capaz de proporcionar essa expansão, pois o que prevalece no mundo em que vivemos é questão econômica, que está acima de qualquer questão ambiental. Consequentemente, para atender esta indústria em expansão, serão necessários aumentos nas taxas de extração das matérias-primas utilizadas neste setor. A principal dessas matérias-primas é o quartzo, que é utilizado na produção do silício cristalino. O silício cristalino (c-Si) domina o mercado com aproximadamente 90% de produção de módulos fotovoltaicos. Os outros 10% são produção de módulos de filmes finos (JEAN et al., 2015).

No entanto, as projeções para os próximos anos indicam que esses aumentos anuais continuarão, tendo em vista que o setor fotovoltaico possui maturidade tecnológica para suprir a crescente demanda mundial por energia. A figura 1 mostra três cenários de expansão na potência adicionada anualmente de sistemas fotovoltaicos instalados (JEAN et al., 2015, SCHMELA, 2017).

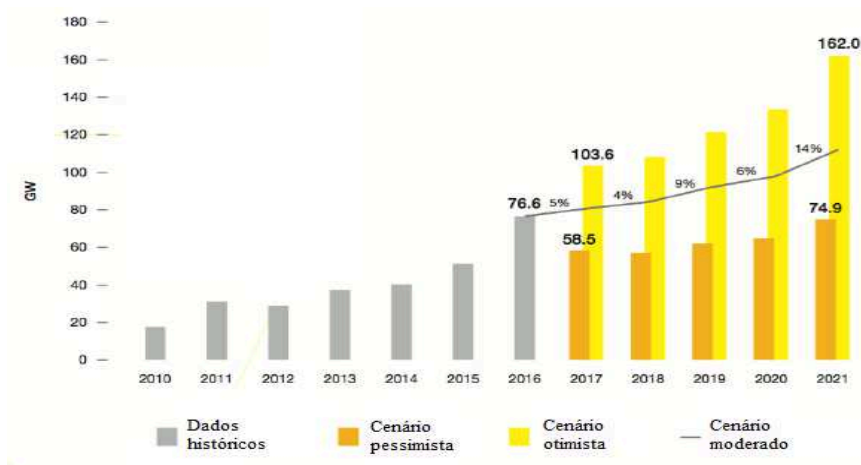


Figura 1- Expansão e projeções globais da potência fotovoltaica instalada anualmente (SCHMELA, 2017).

Além dessas projeções, Jean et al. (2015) realizaram uma estimativa que para atender 100% da demanda global prevista de consumo de energia de 33000 TWh no ano de 2050, seriam necessários 25TWp de sistemas fotovoltaicos instalados. Se os módulos instalados

fossem todos de silício cristalino, isso exigiria cerca de um terço do silício e metade da prata extraída desde 1900.

Partindo do exposto, o desenvolvimento desse trabalho tem como justificativa descrever detalhadamente a rota de produção do silício utilizado na indústria fotovoltaica e a analisar a seguinte informação a respeito do mineral quartzo: informações sobre as reservas mundiais de quartzo são escassas. Sabe-se, no entanto, que o Brasil é detentor de 95% das reservas mundiais, o equivalente a 78 milhões de toneladas. No estado do Pará estão as maiores reservas medidas do país, cerca de 64% das jazidas, seguidas de 17% em Minas Gerais, 15% em Santa Catarina e 2% na Bahia e Goiás. Estes dados referem-se a quartzo de todas as qualidades, ou seja, para fabricação de Fe-Si, vidros, silício metalúrgico, cerâmicas tradicionais etc. Essas informações foram extraídas do Sumário Mineral Brasileiro 2015 e do Relatório Técnico do Ministério de Minas e Energia chamado Perfil do Quartzo do ano de 2009. Considerando este cenário, é apresentado a seguir o objetivo deste trabalho.

2 OBJETIVO

O presente trabalho tem por objetivo descrever detalhadamente a rota metalúrgica do silício desde a mineração do quartzo até seu processamento para atingir os lingotes monocristalinos e multicristalinos, a fim de mostrar estas etapas e alguns desafios relacionados a expansão do setor fotovoltaico.

2.1 Objetivo específico

O presente trabalho tem como objetivos específicos:

- Caracterizar o silício e mostrar os minerais da crosta terrestre que o possuem em sua composição;
- Descrever possíveis fontes alternativas para produção do silício de grau solar;
- Apresentar o quartzo, sua mineração e rotas de processamento do quartzo leitoso para a produção do silício monocristalino e multicristalino, utilizados na indústria fotovoltaica;
- Organizar, discutir e socializar os conteúdos pesquisados para fins da melhor compreensão do tema;

Almejamos também obter informações concretas para responder as seguintes perguntas:

- Se o Brasil detém 95 % das reservas mundiais do mineral quartzo, como os outros países fazem para atender suas demandas de Silício, utilizado na fabricação das células fotovoltaicas?
- Será que o Brasil exporta esta matéria-prima para os outros países?
- Será que existem fontes alternativas que são utilizadas na produção do silício que é destinado para a indústria fotovoltaica?
- Será que essa informação, que o Brasil detém 95% das reservas não passa de especulação?

3 METODOLOGIA

Este trabalho foi desenvolvido de forma teórica e qualitativa, pois consistiu em uma análise subjetiva de arquivos de órgãos governamentais. A revisão teórica foi realizada a partir da revisão bibliográfica das mais diversas fontes, tais como: livros, artigos científicos, Trabalhos de Conclusão de Curso, monografias de Especialização, Dissertações de Mestrado, Teses de Doutorado, *sites* especializados e relatórios técnicos e econômicos. Sendo que nessa revisão foi pesquisado materiais que abordavam o silício, o quartzo e sua mineração, produção de silício de grau metalúrgico (SiGM) e solar (SiGS) e produção de lingotes monocristalinos e multicristalinos.

Estes materiais bibliográficos, que foram coletados no período de março a junho de 2018, foram organizados no trabalho respeitando a ordem da cadeia produtiva dos lingotes monocristalinos e multicristalinos, ou seja, inicialmente foi descrito o elemento químico silício, os minerais que o possuem em sua composição, dando destaque ao mineral quartzo e a sua extração, em especial a sua variedade leitosa. Após foi descrito como é realizada a produção de SiGM, SiGS e a produção de lingotes de silício monocristalino e multicristalino.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

A seguir será apresentada o referencial teórico do trabalho, que foi dividido nas seguintes seções: do 4.1 até 4.4 é apresentado e descrito, o silício bem como os minerais da crosta terrestre que possuem em sua composição este elemento. Também são mostradas as aplicações desses minerais, com o objetivo de verificar quais são utilizados em processos de purificação para obtenção do silício elementar. Na seção 4.5, é mostrado possíveis fontes alternativas para a produção do silício de grau solar (SiGS). Já nas seções 4.6 e 4.7 é

explicado sobre o mineral quartzo e sua mineração e na seção 4.8 como é a rota de processamento das lascas do quartzo leitoso.

4.1 O silício

O silício (do latim, *silicis* = pedra) não é encontrado na natureza em seu estado elementar, mas na forma de compostos minerais. É o segundo elemento mais abundante, consistindo de quase 28% da massa da crosta terrestre ficando atrás apenas do oxigênio, que compõe quase que a metade da massa da crosta terrestre (CARVALHO; MESQUITA; ROCIO, 2014). O quadro 1 mostra a distribuição percentual em massa dos elementos químicos presentes na crosta terrestre (CGEE, 2009).

Quadro 1 - Distribuição percentual dos elementos na crosta terrestre (MEI, 2008 apud CGEE, 2009).

Elemento	% em massa
Oxigênio	46,6
Silício	27,7
Alumínio	8,1
Ferro	5,0
Cálcio	3,6
Sódio	2,8
Potássio	2,6
Magnésio	2,1
Outros	1,5
Total	100,0

Os elementos apresentados no quadro 1 combinam-se para formar os minerais. Eles são substâncias naturais sólidas e cristalinas, de composição química específica. Na natureza, existem mais de 4200 minerais, no entanto, apenas 30 minerais são encontrados frequentemente na composição das rochas (CHRISTOPHERSON, 2012).

Essa abundância do silício e do oxigênio, que ao se combinarem entre si e também com outros elementos, deram origem aos silicatos, que corresponde a uma das famílias de minerais mais encontradas na Terra. Aproximadamente 95 % da crosta terrestre (Quadro 2) incluem minerais dessa família, que são: quartzo, feldspato, mica, anfibólio, piroxênio e outros silicatos. Silicato é um termo usado para denotar tipos de rochas que consiste de silício e oxigênio (geralmente sílica, SiO_2 , ou ortossilicato, SiO_4), e um ou mais metais, ou seja, silicatos são rochas que contém silício, oxigênio e metais em sua composição (CHRISTOPHERSON, 2012, CGEE, 2009).

A abundância dos minerais silicatos faz com que praticamente todas as rochas, com exceção das rochas fosfáticas e carbonáceas, contenham silício sob a forma de silicatos, as chamadas rochas de silicatos. Devido o silício estar presente em quase todas as rochas, pode-se considerá-lo um elemento essencial das rochas que formam a crosta terrestre, como por exemplo, arenitos e granitos (CARVALHO; MESQUITA; ROCIO, 2014)

O silício possui as mais diversas utilizações, tais como: produção de ligas metálicas, preparação de silicones, indústria cerâmica, indústria eletrônica e microeletrônica, material básico para a produção de transistores para chips, células solares e em diversas variedades de circuitos eletrônicos. De todas essas aplicações, no ano de 2017, as ligas de ferrosilício responderam ao redor de 61% do consumo mundial do silício, o que caracteriza esse setor com a produção mais expressiva de silício (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, Mineral Commodity Summaries, 2018; CGEE, 2009).

Nesse mesmo ano a China foi responsável por aproximadamente 65% (cerca de 4800 mil toneladas) da produção mundial total de silício grau metalúrgico (SiGM) e ferrosilício. Basicamente, a principal diferença entre a produção de SiGM e a produção de ferrosilício é a presença ou ausência de ferro no sistema (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, Mineral Commodity Summaries, 2018; GASIK, 2013).

Outra diferença marcante é que, geralmente, para a produção das ligas de ferrosilício é utilizado a matéria-prima quartzito, enquanto para a produção do SiGM é utilizado o quartzo leitoso e o quartzito. No entanto, o SiGM produzido a partir do quartzito não é utilizado na indústria fotovoltaica e eletrônica, mas sim para outras aplicações, pois sua utilização depende de seu grau de pureza (KOGEL et al., 2006).

Os quartzitos adequados para a fundição de ferro-silício devem conter não menos que 97% de sílica (SiO_2) e não mais que 1,5% da impureza óxido de alumínio (Al_2O_3) (GASIK, 2013). Além disso, devem possuir granulometria entre 20 a 80 mm, sujeitas a pré-lavagem, esmagamento e classificação, se necessário (GASIK, 2013). Já para a produção do SiGM, o quartzo leitoso deve conter um mínimo de 98% de SiO_2 e no máximo de 0,4 % para impureza Al_2O_3 . É a partir da sílica que é produzido o silício, portanto, quanto maior a porcentagem de SiO_2 em uma rocha, menos impurezas a produção de silício terá de remover (BARBOSA, PORPHÍRIO, 1995).

Apesar da literatura informar que o silício é o segundo elemento mais abundante da crosta terrestre, para aplicações que demandam silício com certo grau de pureza deve-se ter um certo cuidado quanto essa informação. No trabalho de Woditsch e Koch (2002) é levantado e respondido a seguinte pergunta: se o silício é tão abundante assim, por que existe

falta dele para aplicações eletrônica e fotovoltaica? A razão disso é que o silício não se encontra na sua forma elementar na natureza e a obtenção de sua forma com a pureza exigida na indústria eletrônica e fotovoltaica demanda alta quantidade de energia e a instalação de planta para produção de silício é de alto investimento agregado.

No quadro 2 é apresentada a distribuição de minerais na crosta terrestre, onde os 27,7 % do silício encontra-se associado. Portanto, teoricamente, o Silício poderia ser obtido da purificação de qualquer um desses minerais, mas não é isso que ocorre na prática.

De todos os minerais que estão neste quadro, o quartzo (e não areia de quartzo) é atualmente o único mineral que possui viabilidade técnica e econômica, para ser utilizado em processos de purificação para obtenção de silício. Portanto, para aplicações estratégicas que demandam silício com alto grau de pureza, como na fabricação de células fotovoltaicas de silício, não faz sentido considerar que o silício apresenta essa abundância toda (~ 28% em massa da crosta terrestre), pois atualmente não é possível a totalidade da sua utilização.

Logo abaixo do quadro 2 é mostrado as principais aplicações dos minerais, feldspato, mica e areia de quartzo, para mostrar de fato que eles atualmente não são usados para produção de silício fotovoltaico. As aplicações do mineral quartzo serão mostrados no item 4.6.5 deste trabalho. As aplicações dos minerais anfibólio e piroxênio não serão descritas, apesar deles possuírem silício em sua composição, pois eles são deficientes em sílica (CHRISTOPHERSON, 2012).

Quadro 2 - Distribuição dos minerais na crosta terrestre (MEI, 2008 apud CGEE,2009).

Mineral	Fórmula	Ocorrência
Feldspato	KAlSi_3O_8 $(\text{Ca,Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$	60
Piroxênio	$(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$	17
Anfibólio	$\text{Ca}_2(\text{Fe,Mg})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	
Quartzo	SiO_2	12
Mica	$\text{K}(\text{Mg,Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	4
Outros (silicatos e não silicatos)	diversos	7
Total		100

4.2 Feldspato

Feldspato corresponde a um grupo de minerais constituídos de alumínio silicatos (alumínio, silício) de potássio, sódio e cálcio. As indústrias de vidro e de cerâmica são as principais consumidoras de feldspato que o utilizam como fonte de SiO_2 . Ele também é utilizado nas indústrias de tinta, plástico e borracha. Essas aplicações do feldspato demandam

especificações físicas e químicas e certo grau de uniformidade no suprimento do produto (LUZ; LINS; COELHO, 2008).

Como apresentado no quadro 2, o feldspato é um dos minerais mais comuns na crosta terrestre, cerca de 60%. Apesar dessa abundância nas rochas da crosta terrestre, a sua aplicação industrial é limitada devido à difícil separação dos minerais associados, pois eles geralmente se apresentam como grão finos a médio (FERNANDES, 2006).

A produção inicial de feldspatos era realizada em veios pegmatíticos, veios compostos essencialmente por rochas graníticas. Nesses veios têm-se a ocorrência dos minerais quartzo, feldspato e mica (FERNANDES, 2006).

A tabela 1 mostra a composição dos principais minerais feldspatos. Como a composição de SiO_2 é inferior às exigências das indústrias metalúrgicas, que é de no mínimo de 98% de SiO_2 e no máximo de 0,4 % para Al_2O_3 como impureza, não se utiliza o feldspato na produção de SiGM.

Tabela 1 - Composição dos principais feldspatos (VELHO et.al 1998 apud FERNANDES, 2006).

FELDSPATOS	K_2O (%)	Na_2O (%)	CaO (%)	Al_2O_3 (%)	SiO_2 (%)
Microclina	16,9	----	----	18,4	64,7
Ortoclase	16,9	----	----	18,4	64,7
Albite	----	11,8	----	19,4	68,8
Anortite	----	----	20,1	36,6	43,3

4.3 Mica

São várias as indústrias que utilizam a mica para os mais diversos fins: eletroeletrônica, tintas, pneus, plástica, decorações, etc. Além dessas aplicações, utiliza-se também a mica em tubos a vácuo, que são utilizados em equipamentos de oxigênio, tubos de vidro de alta pressão, dial de bússolas de navegação, filtros óticos, reguladores térmicos, aquecedores de vidros, etc. Apesar de a mica apresentar em sua composição química o elemento silício, não se verifica a utilização da mica, como insumo para obtenção de silício de grau solar (BALTAR; SAMPAIO; CAVALCANTE, 2008).

4.4 Areia de quartzo

Na literatura, define-se areia como um material que apresenta granulometria entre 0,5 e 0,1 mm. Elas resultam da desagregação natural ou cominuição de rochas, mais ou menos cimentadas. Suas aplicações podem ser divididas como matéria – prima para construção civil, que são usadas pelas suas propriedades físicas ou para a indústria (chamada de areias industriais), que as avaliam conforme suas propriedades físicas e químicas (LUZ; LINS, 2008).

Na forma de areia ou arenito, o quartzo é um dos minerais industriais mais comuns. Arenito é uma rocha sedimentar formada por compactação de pequenos grânulos de quartzo, feldspatos, micas e impurezas (LUZ; LINS, 2008). Na forma de areia, o quartzo, é utilizado na argamassa. Já na forma de pó, é utilizado em porcelanas, tintas, lixas e massas destinadas a alisar a madeira antes de ser pintada. Enquanto sob a forma de quartzito e arenito, pode ser usada como pedra de construção e para fins de pavimentação (MATEUS, 2008).

As areias que apresentam alto teor de sílica, SiO_2 , na forma de quartzo são chamadas de areia industrial, areia de quartzo, areia quartzosa ou mesmo areia silicosa. Suas aplicações são extremamente importantes em vários segmentos industriais. Elas são constituídas essencialmente de quartzo, porém apresentam algumas impurezas: óxidos de ferro, minerais pesados e argilas. Variam bastante, em termos de propriedades físicas e composição química (LUZ; LINS, 2008).

As principais aplicações da areia de quartzo são: fabricação de vidro, cerâmica, refratários, tintas, borrachas, plásticos, filtros e também muito utilizado na indústria de fundição. Deve-se ter em mente, que essas aplicações da areia, impõe ainda uma série de especificações e exigências em relação à quantidade tolerável de impurezas na areia, ou seja, nem toda areia de quartzo pode ser utilizada para as aplicações mencionadas. É apresentado como exemplo dessa exigência, a utilização da areia de quartzo para fabricação de vidro, que deve conter, pelo menos, 98,5% SiO_2 (acima de 99% para vidro plano) com um máximo de Fe_2O_3 em torno de 0,08% para vidro plano, 0,1% para fibra de vidro e 0,3% para vasilhames de vidro colorido. Apesar de alguns tipos de areias possuírem altas concentrações de quartzo, sua utilização é restrita para as aplicações referidas anteriormente, ou seja, a areia de quartzo não tem aplicação no setor fotovoltaico (LUZ; LINS, 2008).

As areias de quartzo não são utilizadas nos processos de redução carbotérmica, realizado nos fornos industriais de arco elétrico, pois os mesmos exigem que os fragmentos da matéria-prima utilizada (quartzo, carvão vegetal e lascas de madeira) possuam especificação

definida quanto a sua granulometria, sendo que as partículas mais finas são rejeitadas. Esses fornos são abertos para facilitar a alimentação dos insumos, isso resulta em uma baixa eficiência no processo de redução, pois a maior parte da sílica (SiO_2) é perdida em forma de monóxido de carbono (CO) e de óxido de silício (SiO) (SUZUKI, 2000).

Em fornos de arco elétrico, não são utilizados areias ou fragmentos finos de quartzo, pois eles sofrem fusão prematura, forma uma crosta no forno, reduzem a porosidade da carga, ocasionando o bloqueio do fluxo de gases SiO e CO. Isso gera o acúmulo desses gases, o que produz explosões no forno, fazendo com que o mesmo apague. Esses sedimentos baixam a eficiência dos fornos ainda mais, pois ocorrem liberações repentinas do gás que estava bloqueado, ou seja, muito silício escapa sem ser reduzido (FERNADES, 2006, KOGEL et al., 2006).

Para maximizar o desempenho do forno e minimizar os danos ambientais (ou seja, diminuir as emissões de SO e CO), as matérias-primas, como o quartzo e o carbono são selecionadas. Além desses benefícios, essa seleção acarreta alta qualidade na produção do silício de grau metalúrgico (SiGM). Portanto, uma boa eficiência nos fornos, apresenta alto rendimento de material, menor consumo de energia e boa qualidade do produto, tendo relação direta com a reatividade da matéria-prima e sua porosidade (LUQUE; HEGEDUS, 2011).

Enquanto alguns autores como Mori (2007), citam que as matérias-primas para produção convencional de silício de grau metalúrgico (SiGM) são o quartzo leitoso, quartzitos ou areias de quartzo (areias com elevado teor de sílica), outros autores como Suzuki (2000) e Barbosa e Porphírio (1995), mencionam que atualmente a única matéria-prima para produção convencional de SiGM é o quartzo leitoso. Barbosa e Porphírio (1995) ainda destacam que o quartzo para produção de SiGM deve ter as seguintes especificações: mínimo de 98% de SiO_2 e impurezas com porcentagem máximas de 0,4% para o Al_2O_3 , 0,2% para o Fe_2O_3 , CaO e MgO e com concentrações menores que 0,01 ppm para o fósforo e com tamanhos dos grãos de quartzo entre 2,54 e 5,18 mm. Como as areias de quartzo possuem granulometria entre 0,5 e 0,1 mm, elas não podem ser utilizadas na produção de SiGM, para não ocasionarem nos fornos de arco elétrico os problemas mencionados anteriormente.

Luque e Hegedus (2011), destacam que ao contrário do que é frequentemente escrito em artigos ou mencionado em comentários populares, as areias de quartzo não são utilizadas para este fim.

Já em relação, ao quartzito, Götze e Möckel (2012) afirmam que é considerado que todas as rochas maciças e resistentes com 96% de SiO_2 ou mais, são chamadas quartzito, independente da origem de sua formação.

Em relação ao uso do quartzo industrial, na forma de quartzito, areia e arenito, Götze e Möckel (2012), mencionam que os mesmos são usados de acordo com suas características e propriedades. Normalmente, as indústrias de ferro-silício, cerâmicas, construção civil e vidros industriais, utilizam essas matérias-primas, pois elas têm requisitos de pureza relativamente baixos e aceitam níveis de impurezas superiores aos especificados para a indústria de alta tecnologia (GASIK, 2013, GÖTZE; MÖCKEL, 2012). Fica, portanto, destacado que a areia e o quartzito industriais não são utilizados atualmente como matéria prima para a produção do SiGM que é destinado à indústria fotovoltaica e eletrônica.

4.5 Fontes alternativas para produção de silício de grau solar (SiGS)

Algumas referências, como Argons (2001), Suzuki e Guzzo (2008), acreditam e consideram como materiais alternativos para a produção de silício de grau solar (SiGS), a utilização do quartzito e areias de quartzo com o esgotamento das reservas de quartzo leitoso. Mas para que esse aproveitamento dos quartzitos e das areias de quartzo seja viável, novas tecnologias de purificação e síntese deverão ser desenvolvidas (GUZZO, 2008).

Além dessas fontes de obtenção de silício, existe também o desenvolvimento de pesquisas voltadas para a obtenção do SiGS de resíduos agrícolas. Existe esse interesse, pois a partir de algumas espécies vegetais pode-se obter significativas porcentagem de sílica (SiO_2), como por exemplo: trigo (90,56%), bagaço de cana-de-açúcar (73,00%), milho (64,32%), bambu (57,40%), girassol (25,32%) (ADEBISI et.al, 2017).

Além dessas espécies vegetais citadas, também é utilizado casca de arroz, casca de amendoim. Utilizando essas espécies, a sílica tem sido obtida pela combinação de processos como tratamento ácido, queima parcial (carbonização), queima, calcinação, lixiviação, tratamento enzimático, pirólise, hidrólise e sol-gel (ADEBISI et.al, 2017).

Segundo Adebisi et al. (2017), o resíduo dessas espécies poderiam fornecer SiGS de baixo custo, em comparação com métodos robustos de alta temperatura atualmente utilizados. Esse gerenciamento desses resíduos agrícolas contribuiria para solucionar os impactos ambientais que os mesmos geram e também se teria a geração de energia, a partir das células fotovoltaicas produzidas do SiGS. Apesar, da existência dessas fontes alternativas de obtenção de silício, nesse trabalho é dado ênfase no método tradicional, que consiste na produção de silício a partir do quartzo leitoso.

4.6 Quartzo

O quartzo possui estrutura cristalina trigonal composta por tetraedros de dióxido de silício, SiO_2 , comumente chamado de sílica. O quartzo- α , na temperatura ambiente é a fase em que a sílica se encontra em seu estado estável. Ele é um dos minerais mais abundantes da crosta terrestre, cerca de 12%, conforme já apresentado no quadro 2. Ele ocorre na composição de rochas magmáticas, sedimentares e metamórficas, na forma monocristalina (quartzo hialino, ametista, citrino, etc.), na forma policristalina (quartzito, calcedônia e ágata) e amorfa (GUZZO, 2008; MARQUES, 2013).

Na natureza pode-se encontrar a sílica nas seguintes formas polimorfas: quartzo, tridimita e cristobalita. Estas formas são obtidas com a variação da temperatura de exposição da sílica. O quartzo- α , transforma-se na variedade beta a 573 °C e em tridimita a 870°C. À temperatura de 1470°C ocorre a transformação para cristobalita, até atingir o ponto de fusão a 1713 °C. A sílica (SiO_2) na forma de quartzo é o mais comum dos polimorfos (GUZZO, 2008).

O quartzo apresenta brilho vítreo, varia de transparente a translúcido, geralmente incolor, leitoso em algumas espécies, podendo se tornar colorido na presença de impurezas químicas (BARBOSA, PORPHÍRIO, 1995).

4.6.1 Propriedades do quartzo

O quartzo possui diversas propriedades, sendo que sua piezeletricidade é a mais importante delas. Ela se manifesta ao se aplicar uma tensão mecânica sobre o cristal de quartzo, o que causa a formação de polarização elétrica, ou de forma inversa, a aplicação de um campo elétrico causa a deformação do cristal (LUZ; BRAZ, 2000).

Além de suas propriedades dielétricas e piezoelétricas, o quartzo possui baixo coeficiente de dilatação térmica, transparência às porções do espectro do ultravioleta ao infravermelho, pureza química, resistência à radiação, capacidade de polarização da luz, recepção e emissão de ultrassons, com grande utilização na indústria óptica e eletrônica. Destacam-se ainda sua dureza 7 na escala de Mohs, densidade específica de 2,65 g/cm³, alta resistividade elétrica, índice de refração 1,544-1,553 e ponto de fusão entre 1.713 a 1.756 °C (ABDALLAH, 2010).

Ele possui também grande resistência química. Sendo que na temperatura ambiente, o ácido fluorídrico é o único que consegue reagir com o quartzo. Apesar de ser considerado um

mineral de alta pureza química, no quartzo natural são encontrados traços de alumínio (Al), grupos OH, manganês (Mn), boro (B), molibdênio (Mo), cálcio (Ca), níquel (Ni), magnésio (Mg), zircônio (Zr), vanádio (V), ferro (Fe), titânio (Ti), cobre (Cu), fósforo (P), cromo (Cr), lítio (Li) e outros. As concentrações das impurezas de Al, Li e grupos OH, que são intrínsecas na estrutura cristalina do quartzo estão diretamente relacionadas à procedência geológica dos depósitos (MARQUES, 2013, GUZZO, 2008).

4.6.2 Ocorrências do Quartzo

Areias, arenitos, quartzitos e cristais de rocha são algumas das ocorrências do quartzo, entre as inúmeras existentes na natureza. É denominado mineral formador de rocha. Grande parte da superfície terrestre é rica em sílica (quartzo), e uma de suas maiores ocorrências é na forma de areia, sendo também o principal componente da fração arenosa do solo, pois sua alta resistência ao intemperismo químico e físico, resulta em acúmulo do quartzo na forma de areia (LIMA, 2015, MATEUS, 2008).

O quartzo ocorre praticamente no mundo todo e está retido no interior de quase todos os tipos de rocha. Ele pode ser encontrado em rochas ígneas (granito, riolito e pegmatito granítico), metamórficas (gnaisses e xistos, formando os quartzitos) e sedimentares (acúmulo de grãos de quartzo formando arenito). Nas rochas graníticas, o quartzo encontra-se associado principalmente ao feldspato e a mica (CORREA, 2010).

Apesar do quartzo ser um dos minerais mais abundantes na crosta terrestre e existir praticamente no mundo todo, sua ocorrência como reserva (de extração mais fácil e viável) é mais restrita, ocorrendo apenas em alguns países. Portanto, a mineração do quartzo torna-se viável economicamente somente em reservas com rochas compostas quase que exclusivamente desse mineral. O Brasil é um país favorecido em termos da matéria-prima quartzo, pois concentra quase que a totalidade das reservas desse mineral existente no mundo (ARCOVERDE, SCHOBENHAUS, 1997 apud MORAIS 2007).

Das rochas ígneas (mágmatas), as rochas graníticas possuem quantidades de quartzo, entre 10-50%. Os quartzitos, que são rochas metamórficas formadas pela recristalização do arenito (rocha sedimentar), são formados praticamente por quartzo (MATEUS, 2008). Entre o grupo de rochas ígneas e metamórficas, existem apenas alguns tipos de rochas, que podem consistir quase exclusivamente de quartzo: corpos pegmatíticos, veios hidrotermais e quartzito metamórfico (GÖTZE; MÖCKEL, 2012).

Dos minerais apresentados no quadro 2, 90 % deles estão em rochas ígneas (magmáticas). Sendo que apenas cerca de 1% do quartzo usado industrialmente derivam dessas rochas. Portanto, atualmente o quartzo dessas rochas não desempenha um papel importante como matéria-prima para produção de silício. A única exceção é a extração de material de sílica de alta pureza por lixiviação química de alaskites, que é denominado de quartzo Iota (GÖTZE; MÖCKEL, 2012).

As rochas sedimentares, que são ricas em quartzo são os principais fornecedores de matéria-prima de sílica (SiO_2) para a indústria. Como exemplo, na Alemanha, mais de 80% das matérias-primas de quartzo usadas industrialmente são areias de quartzo de alta pureza, que são destinadas a indústria de fundição e vidro (GÖTZE; MÖCKEL, 2012).

Nas fontes hidrotermais e pegmatíticas, que são rochas pós-magmáticas, podem existir grandes quantidades de quartzo de alta pureza. São nessas fontes, que é extraído o quartzo de alta pureza. A Tabela 2 mostra as aplicações preferenciais do quartzo contido nas rochas magmáticas, metamórficas e sedimentares (GÖTZE; MÖCKEL, 2012).

Tabela 2 - Rochas que contém o quartzo e suas aplicações (GÖTZE; MÖCKEL, 2012).

Tipo de quartzo	Propriedades	Aplicações preferenciais
Magmática/pós-magmático		
Quartzo de alaskito ("quartzo Iota")	Pureza química	Material de SiO_2 de alta pureza, ótica, tubo de lâmpada, silício semicondutor e solar
Pegmatito e quartzo hidrotermal	Pureza química cristal perfeito	Quartzo óptico e piezoelétrico quartzo sintético ("lascas"), silício semicondutor e solar, ligas de silício, vidro
Metamórfica		
Quartzito	$\text{SiO}_2 > 96 \%$ granuloso	Materiais refratários, ligas de silício (ex. FeSi)
Morfogênese quartzos móveis	Pureza química	Quartzo sintético ("lascas")
Sedimentar		
Areia de quartzo	Pureza química propriedades granulométricas	Indústria de vidro e fundição, cristobalita, pó de quartzo, vidro de sílica, SiC , ligas de silício (ex. FeSi)
Cascalho de quartzo	Pureza química tamanho de grão	indústria da construção
Quartzito sedimentar	Pureza química sílica criptocristalina	Materiais refratários, (pedras de sílica)

4.6.3 Variedades do quartzo

Têm sido atribuídos nomes às mais comuns variedades de quartzo, mas as suas diferentes formas são normalmente classificadas em dois grandes grupos: variedade macrocristalina ou cristalina e variedade criptocristalina ou microcristalina.

Os principais produtores das diversas variedades de quartzo são o Brasil, Suíça, Japão e África do Sul. Seguido por Áustria, Hungria, Grã-Bretanha, França, Alemanha, Itália, Madagascar, Estados Unidos, Índia, Zâmbia, Rússia, Uruguai, Paraguai, Birmânia, Canadá, México, Namíbia, Sri-Lanka, Argentina, Espanha, Moçambique, Escócia, Ucrânia, etc (MME, 2009).

4.6.3.1 Variedade macrocristalina ou cristalina

Variedade que possui cristais visíveis ou têm estrutura cristalina macroscópica. Para esta variedade é prática comum o uso da designação quartzo macrocristalina com a designação simples de "quartzo", ou seja, muitas referências simplesmente não fazem a distinção de qual tipo de quartzo (se é o cristal de rocha, ou quartzo leitoso, etc) está sendo considerado. Portanto, quando na referência contém somente a designação quartzo, o mesmo pode estar se referindo a qualquer uma dos seguintes quartzos microcristalinos: cristal de rocha ou quartzo hialino, citrino, quartzo rosa, quartzo fumado, ametista, quartzo nematoide, quartzo leitoso, quartzo azul, quartzo olho-de-falcão, quartzo olho-de-tigre, entre outros (MATEUS, 2008). O termo cristal de rocha é a variedade de quartzo transparente ou hialino (ABDALLAH, 2010).

Dessas variedades, o cristal de rocha e quartzo leitoso são as mais utilizadas em aplicações industriais. As outras variedades são mais usadas como pedras preciosas e na ornamentação, pois apresentam impurezas incompatíveis com aplicações indústrias. Como exemplo, tem-se o quartzo rosa, que apresenta elevadas concentrações de fósforo, o que o impede de ser matéria prima para produção de silício de grau solar (SiGS). Além de prejudicar a eficiência das células fotovoltaicas, fósforo (como impureza) é indesejável, pois forma gases venenosos durante o processo de redução carbotérmica do quartzo (ABDALLAH, 2010, LUZ; BRAZ, 2000, GÖTZE; MÖCKEL, 2012, KOGEL et al., 2006).

4.6.3.1.1 Quartzo leitoso

O quartzo, em sua variedade leitosa, que é a mais comum das variedades coloridas, é a principal fonte de matéria-prima para produção de silício e, portanto, é a variedade que apresentará maior enfoque neste trabalho (CARVALHO; MESQUITA; ROCIO, 2014). Em uma primeira etapa da produção de silício, o quartzo leitoso sofre redução carbotérmica, sendo obtido o silício grau metalúrgico (SiGM) (MARQUES, 2013). Sendo este processo explicado mais detalhadamente na seção 4.8.2.

Esta variedade apresenta minúsculas inclusões fluídicas em sua composição, dando-lhe uma coloração branca leitosa (Figura 2), o que torna quartzo translúcido. Em alguns casos, amostras apresentam brilho gorduroso. Ela pode ser encontrada em ambientes pegmatíticos ou em veios hidrotermais, associada a qualquer outros minerais ou a outras variedade de quartzo (CORREA, 2010).



Figura 2- Cristal de quartzo leitoso (CORREA, 2010).

4.6.3.2 Variedades criptocristalina ou microcristalina

Essa variedade não apresenta qualquer cristal visível e têm uma estrutura densa. Ela pode ser agrupada sob a designação de calcedônia. Exemplos: Calcedônia, ágata, carneliana ou comalina, sárdio, crisoprásio ou crisopraxe, heliotropo, ônix, ágata muscínea, sílex, jaspe (MATEUS, 2008).

4.6.4 Classificação da variedade cristalina do quartzo

Para Guzzo (2008) as lascas, que são fragmentos de quartzo pesando menos que 200g, são classificadas em seis classes, a lasca de primeira possui transparência total, sem presença de inclusões e fissuras internas que possam ser observadas a olho nu em ambiente bem iluminado. Para as classes subsequentes, segunda, mista, terceira, quarta e quinta estão associadas ao teor de inclusões fluidas (regiões leitosas) e fissuras. Considerando essa ordem de classe, a transparência visual diminui gradativamente, devido que o teor de inclusões e fissuras tende a aumentar.

Na Figura 3 constam algumas das lascas de quartzo classificadas de acordo com a inspeção visual adotada. Essa classificação não é baseada em nenhum parâmetro que leve em consideração aspectos como pureza ou perfeição cristalina. Isso torna essa classificação

subjetiva e para algumas aplicações do quartzo, pode-se tornar um problema. Como exemplo, para aplicações ópticas, que necessitam de lotes de lascas de no mínimo de terceira, pode-se encontrar em lotes lascas com valores de opacidade diferentes, o que resulta em uma variação muito grande na qualidade final do vidro (SANTOS, 2014).



Figura 3 - Classificação visual das lascas de quartzo (GUZZO, 2008)

Outro ponto preocupante da classificação visual, é que análises químicas na estrutura e nas inclusões fluidas da variedade cristalina do quartzo revelam que as concentrações das impurezas alumínio (Al), ferro (Fe) e lítio (Li), não estão relacionados à transparência visual enquanto as concentrações de sódio (Na) e potássio (K) aumentam à medida que a transparência visual das lascas diminuiu, ou seja, apesar da lasca ser de primeira ela apresenta impurezas (GUZZO, 2008).

4.6.5 Usos e especificações da variedade cristalina do quartzo

O quartzo natural é utilizado em diversos segmentos, desde aplicações convencionais, onde o mineral é utilizado diretamente após algum processamento primário, como britagem, moagem, lavagem ou classificação, até as aplicações que requerem um grande conhecimento tecnológico para processá-lo. Ele está em uso há muitos anos e a demanda por essa matéria-prima é improvável de diminuir, pois o quartzo e o silício é utilizado para fins que se tornaram fundamentais para o ser humano, como telecomunicações, energia, computadores, etc. (GUZZO, 2008, PLATIAS; VATALIS; CHARALABIDIS, 2013).

O quartzo natural apresenta uma infinidade de aplicações. Onde cada utilização do mesmo, requer especificações físicas e químicas diferentes. Em geral, pureza, distribuição granulométrica, morfologia da partícula e a existência de inclusões sólidas são parâmetros de

grande relevância. Além desses parâmetros, para aplicações mais nobres (como sementes para produção da barra – mãe do quartzo cultivado, produção de dispositivos piezelétricos, etc.) o quartzo não deve apresentar defeitos no cristal, como discordância e geminações. Na seção 4.6.6 desse trabalho, serão apresentados as especificações dos parâmetros necessárias das lascas para a produção silício grau metalúrgico (GUZZO, 2008). Por exemplo, para a produção de sílica vítrea, vidros convencionais e corpos de porcelana, o aumento da pureza e a redução do tamanho de partícula são parâmetros determinantes. Já na produção das barras – mãe, que são utilizadas para produção do quartzo cultivado, o cristal de quartzo deve apresentar pureza e ausência de defeitos, como discordâncias e geminações (GUZZO, 2008).

O Quadro 3 mostra os níveis de pureza e impurezas químicas que o quartzo deve e pode ter nas mais diversas aplicações, onde “na” significa que a impureza em questão não foi analisada (ABDALLAH, 2010).

Quadro 3- Resumo de algumas especificações química do quartzo nas mais diversas aplicações (BARBOSA, PORPHÍRIO, 1995 apud ABDALLAH, 2010)

USO/FINALIDADE	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	outros
Vidros • ÓTICO • COLORIDO • RECIPIENTES	99,5 99,5 98,3	0,1-0,5 0,1-0,5 variável	0,008 0,013 0,030	na na na	baixo	Cr<6ppm Co<2ppm TiO ₂ <0,03%
AREIA PARA FUNDIÇÃO	88-99	variável	na	na	variável	na
SÍLICA PULVERIZADA	97-99,9	0,5	0,2	baixo	baixo	na
CARBETO DE SILÍCIO	99,5	0,06-0,25	0,1	ausente	ausente	P<0,01ppm
SILÍCIO METÁLICO	98	0,4	0,2	0,2	0,2	P<0,01ppm
FERROSSILÍCIO	96	0,4	0,2	baixo	baixo	P<0,1%
TIJOLO REFRAATÁRIO	96-98	0,1	-	baixo	baixo	na
SILICATO DE SÓDIO	99	0,25	0,03	0,5	0,5	na
FLUXO METÁLICO	90	1,5	1,5	0,2	0,2	na
OSCILADOR DE FREQUÊNCIA	99,9	0,004	0,001	0,06	na	na
QUARTZO CULTIVADO TINTAS	99,5 99,8	0,5 na	0,15 0,2	0,03 na	0,05 na	na
ELETRODOS	98			na	na	
AREIA PARA CONSTRUÇÃO	80			na	na	

Como exemplo de especificação de pureza, do Quadro 3 tem-se que para o uso de quartzo para produção de silício de grau metalúrgico (SiGM), também chamado de silício metalúrgico ou metálico, o mesmo requer um mínimo de 98% de SiO₂ e impurezas com porcentagem máximas de 0,4% para o Al₂O₃, 0,2% para o Fe₂O₃, CaO e MgO e com concentrações menores que 0,01 ppm para o fósforo e de granulometria dos grãos de quartzo entre 2,54 e 5,18 cm (BARBOSA, PORPHÍRIO, 1995).

Deve-se observar, que essas especificações químicas do quartzo não são fixas, elas podem variar de acordo com as exigências de cada indústria metalúrgica, pois as aplicações

do SiGM são variadas e depende diretamente de sua pureza. Como exemplo, para aplicações fotovoltaicas o SiGM produzido deve apresentar uma pureza maior, o que requer menores quantidades de impurezas no quartzo leitoso.

Basicamente, as aplicações do quartzo se dão na forma de blocos de cristais de quartzo ou na forma de lascas de quartzo. Da classificação das lascas de quartzo, as mesmas possuem as seguintes aplicações: as lascas de primeira são usadas para produção de sílica vítrea de alta pureza, que é utilizada posteriormente para confecção de vidros especiais e pré-formas de fibras ópticas; as lascas de segunda são destinadas à produção de quartzo cultivado, enquanto que as lascas de terceira, quarta e quinta (quartzo leitoso) são usados na produção de silício grau metalúrgico que, após purificação química, é empregado na produção de fibras ópticas e silício grau semicondutor ou silício grau solar e as lascas de transparência inferior também são destinadas a diversas aplicações convencionais como a produção de vidros, tintas anticorrosivas, etc (ARGONS, 2000, GUZZO, 2008).

Já para blocos de cristais de quartzo natural de alta transparência são realizados processos de inspeção, corte, e caracterização e se apresentarem pelo menos uma das faces naturais identificadas são destinados a segmentos estratégicos, como na obtenção de sementes para a produção das barras-mãe de quartzo cultivado (GUZZO, 2008; ARGONS, 2001).

Se o bloco de quartzo for um quartzo de classificação de segunda, mista ou terceira (cristais maiores com pouca transparência), ele é fragmentado para a formação de lascas de quartzo de alta pureza (lascas de segunda, mista e terceira), que são usadas diretamente na produção de quartzo cultivado (observe que essas lascas, não são usadas como sementes para a produção das barras – mãe, mas sim para a produção do quartzo cultivado), quartzo fundido, cerâmicas especiais, e filler para microcircuitos de alta integração. Além da utilização dessas lascas variadas, que geralmente são de jazidas brasileiras, utiliza-se também concentrações de quartzo de pegmatitos, como as da Índia ou alaskitos da Carolina do Norte, para produção de pó de quartzo, que é destinado a indústria do quartzo fundido (ABDALLAH, 2010, ARGONS, 2001, LUZ; BRAZ, 2000).

Portanto, os quartzo de mais alta pureza química existente na natureza, que são o quartzo grau ótico, eletrônico, piezelétrico e suas lascas, são utilizados nos segmentos de produção de quartzo cultivado, quartzo fundido e cerâmicas especiais (ABDALLAH, 2010).

Apesar de o quartzo fundido perder no processo de fusão das lascas as suas propriedades piezelétricas, ele ainda possui um mercado bastante nobre como: indústria óptica, indústria de equipamentos elétricos, indústria química de base, equipamentos e

aparelhagem científica e de precisão, fibra óptica, etc, pois ele mantém as propriedades ópticas e de resistência química do quartzo (LUZ; BRAZ, 2000).

Já o quartzo cultivado é aplicado para a fabricação de componentes eletrônicos tais como: cristais osciladores, ressonadores, filtros, superfícies de retardo, filtros monolíticos e transdutores, que são utilizados nas indústrias eletrônica, de telecomunicação e de eletrodomésticos (ARGONS, 2001).

Observa-se que somente as lascas de terceira, quarta e quinta, são usadas na produção de silício de grau metalúrgico (SiGM). Essas lascas são obtidas da fragmentação do quartzo leitoso. As lascas de primeira e de segunda são utilizadas para aplicações mais nobres, conforme explicado.

4.6.6 Especificações do quartzo para utilização no setor fotovoltaico

No Quadro 4 relacionam-se especificações para as lascas usadas na produção do silício grau metalúrgico (lascas de 3ª a 5ª) e das lascas usadas diretamente para a produção de sílica vítrea (lascas de 1ª) (GUZZO, 2008).

Quadro 4 - Especificações das lascas de quartzo usadas na produção do SiGM e sílica vítrea (GUZZO, 2008)

Insumo	Parâmetro	SGM	Sílica Vítrea
Lascas	Tamanho de Partícula	2,54 a 5,18 cm	0,1 a 0,4 mm
	Fraturas	Não afeta	Mínima
	Inclusões Sólidas	Mínima	Inadmissível
	Inclusões Fluidas	Não afeta	Inadmissível
	Geminações	Não afeta	Não afeta
	Discordâncias	Não afeta	Não afeta
	Alumínio	< 200 ppma	< 10 ppma
	Metais de transição	< 50 ppma	< 2 ppma
	Metais alcalinos	< 100 ppma	< 5 ppma
	Grupos OH e H ₂ O molecular	< 300 ppma	< 30 ppma

ppma : partes por milhão atômico [N/10⁶Si].

Nele, observa-se que as inclusões fluidas, defeitos no cristal de quartzo (geminações e discordâncias), presentes nas lascas de 3ª a 5ª, não afetam a produção do silício de grau metalúrgico. Já as inclusões sólidas afetam de forma mínima a produção.

4.6.7 Fontes do quartzo

As principais fontes naturais de quartzo são os veios hidrotermais, pegmatitos, os quartzitos, arenitos, areias quartzosas, cherts, alaskitos e rochas graníticas. Essas fontes de quartzo são divididas em fontes primárias e secundárias (ARGONS, 2001).

4.6.7.1 Fontes primárias do quartzo

As fontes ou jazidas ou depósitos primários de quartzo geralmente relacionam-se com dois modos de ocorrência: veios hidrotermais e pegmatitos, os quais se apresentam na forma de rochas. Nessas fontes são extraídos lascas, cristais bem formados e blocos naturais de quartzo (SANTOS, 2014, Sumário mineral 2015).

Dentro do que se classifica como fontes primárias, existem vários tipos de ocorrência e de subclassificações. Eles podem ser classificados quanto à origem geológica (das quais se destacam os veios hidrotermal e pegmatítica), quanto à sua localização ou quanto a aspectos visuais da rocha. A classificação quanto à origem geológica do quartzo, é uma classificação relevante, pois sabe-se que as propriedades do quartzo, em especial seus níveis de impurezas químicas, têm forte dependência da condição de formação do mineral (GÖTZE; MÖCKEL, 2012). Em geral, quartzos de origem hidrotermal apresentam menos impurezas totais do que quartzos de origem pegmatítica (SANTOS, 2014).

4.6.7.1.1 Veios (ou filões) hidrotermais

Nos veios ou filões hidrotermais obtém-se o quartzo hialino (cristal-de-rocha ou cristal de quartzo) e fragmentos ou lascas de quartzo. Como esses veios são formados quase que exclusivamente por minerais de quartzo, os mesmos também são conhecidos como "veios de quartzo". Sendo que a grande massa desses veios são formados de quartzo leitoso (CORREA, 2010).

No Brasil as principais ocorrências de veios de quartzo ocorrem nos estados de Minas Gerais, Bahia, Goiás e Tocantins. Essas regiões representam os principais e tradicionais produtores de cristais de quartzo e lascas do país (CORREA, 2010).

4.6.7.1.2 Veios pegmatíticos

Nos veios ou diques de pegmatitos ou simplesmente pegmatitos o quartzo ocorre associado a feldspatos, micas e outros minerais (alguns constituindo gemas ou pedras preciosas). Observe, que essa associação não ocorre nos veios hidrotermais. Assim como nos veios hidrotermais, nos veios pegmatitos, também tem-se o predomínio da variedade leitosa do quartzo, bem como o quartzo rosa e cinzento. Em cavidades existentes dentro dos pegmatitos podem ainda ser encontrados de forma mais rara cristais de quartzo hialino ou semi-hialino de alta pureza (cristal de rocha) (MATEUS, 2008).

O quartzo de grau piezelétrico, que é a forma nobre de cristalização do quartzo, é formado em condições geológicas raras e peculiares, sendo encontrado apenas em depósitos de veios hidrotermais e pegmatitos, em uma reduzida proporção em relação ao todo da jazida (1:1000 a 1:1000 000). Outras formas nobres de cristalização são o quartzo grau óptico e eletrônico (cristal de rocha ou cristal hialino) (ARGONZ, 2001, KOGEL et al., 2006).

4.6.7.2 Fontes secundários de quartzo

Outras fontes importantes de quartzo são as fontes secundárias, que são originadas pela erosão dos pegmatitos e veios hidrotermais ou por outras rochas que possuem na sua composição grandes quantidades de quartzo (principalmente rochas ácidas) e posteriormente são concentradas e depositadas sob a forma de depósitos sedimentares. Esses fragmentos de quartzo erodidos, podem ser encontrados em: leitos de rios, depósitos litorais (praia, terraços marinhos), em dunas, entre outros (MATEUS, 2008).

Esse acúmulo do quartzo na forma de grãos ou areia é devido à sua dureza ser uma das mais altas dos minerais constituintes dos diversos tipos de rochas. Consequentemente ele é um mineral que resiste à erosão com mais eficiência que a maioria dos minerais, como são os casos dos feldspatos e das micas (MATEUS, 2008).

Apesar de ser feita essa divisão entre fonte primária e secundária, elas ocorrem juntas, ou seja, em depósitos primários também são encontrados depósitos secundários, onde os mesmos podem apresentar minerais de valor econômico, incluindo pedras preciosas, que são originadas a partir da decomposição e erosão da rocha-fonte. São nesses depósitos secundários que são garimpados grandes quantidades de cristais de quartzo. Devido a maior facilidade dos trabalhos de exploração e garimpagem, eles são os primeiros a serem explorados (CORREA, 2010).

4.6.7.3 Zonas dos veios de quartzo

Os veios de quartzo apresentam espessuras variáveis entre alguns milímetros até vários metros ou quilômetros. Os mesmos podem ser divididos em basicamente 3 zonas, que apresentam as seguintes características:

- Zona 1- zona mais externa do veio, onde a mesma é constituída por diversos tipos de sedimentos.
- Zona 2 – zona maciça, composta por rocha de quartzo leitoso. Ela é a zona onde é extraído o quartzo leitoso para a produção do silício de grau metalúrgico (SiGM).
- Zona 3 – zona cristalina ou zona do núcleo ou zona central do veio de quartzo. Nela são encontrados quartzitos e cristais de quartzo bem formados e transparentes. No entanto, nem todos os veios possuem esta zona (CORREA, 2010).

4.6.7.4 Zonas dos veios pegmatitos

Nos depósitos de natureza pegmatítica, existe basicamente a ocorrência da formação de três zonas que são: periférica, intermediária e central. Na zona periférica, há a ocorrência de quartzo, feldspato, mica e outros minerais, que devido à granulometria mais fina e à mistura de todos estes minerais, esta zona não apresenta interesse econômico. Na zona intermediária, o feldspato normalmente predomina sobre o quartzo, sendo em alguns depósitos composta quase exclusivamente por feldspato potássio. Já na zona central, tem-se a predominância do quartzo, zona onde o quartzo apresenta maior pureza. Somente em raras ocasiões a zona central se apresenta associado à bolsa de feldspato e/ou outros minerais (RAMOS e OLIVEIRA, 1980 apud FERNANDES, 2006).

Assim, em depósitos pegmatíticos a zona central é a zona de maior interesse para a exploração do quartzo leitoso, que é utilizado na produção do silício metálico (ou silício grau metalúrgico – SiGM). Já nos veios de quartzo, a zona 2 (zona maciça), é a zona de maior interesse para a exploração do quartzo leitoso (FERNANDES, 2006).

4.6.8 Reservas mundiais de quartzo

Informações sobre as reservas mundiais de quartzo são escassas. Sabe-se, no entanto, que o Brasil possui os maiores depósitos de quartzo natural de alta pureza. Suas reservas de cristal de quartzo (quartzo hialino) são de aproximadamente 6 343 147 toneladas, que estão

localizadas nos estados de Minas Gerais (4 432 424 toneladas), Pará (1 840 737 toneladas) e no Espírito Santo (70 000 toneladas). (Anuário Mineral Brasileiro, 2010, Sumário mineral 2015)

Já para o quartzo leitoso as reservas no Brasil são aproximadamente de 353 milhões de toneladas, distribuídas nos estados: Bahia (~ 190 milhões de toneladas), Minas Gerais (~125 milhões de toneladas), Santa Catarina (~ 21,2 milhões de toneladas), Tocantins (~10, 4 milhões de toneladas), Goiás (~2,4 milhões de toneladas) , Paraíba (~2,2 milhões de toneladas), São Paulo (~1, 1 milhões de toneladas), Ceará (~0,5 milhões de toneladas), Mato Grosso do Sul (~0,4 milhões de toneladas), Rio Grande do Norte (~0,1 milhões de toneladas), Paraná (~18 mil toneladas) e Espírito Santo (4 mil toneladas). Esse quartzo leitoso é utilizado para fabricação de Fe-Si, vidros, silício metalúrgico, cerâmicas tradicionais, entre outros (Anuário Mineral Brasileiro, 2010, MME 2009, Sumário mineral 2015). Barbosa e Porphírio (1995) mencionam também ocorrências de reservas de quartzo leitoso, na Índia, China, Canadá, Portugal e Coreia do Sul.

As reservas mundiais de grandes cristais naturais, ditos de qualidade ótica, ocorrem quase exclusivamente no Brasil e, em quantidades menores, em Madagascar, Namíbia, China, África do Sul, Canadá e Venezuela. Cristais menores e lascas também são encontrados nos EUA, Namíbia, Angola, África do Sul, Ucrânia e Venezuela. Existe ainda as ocorrências de quartzo na cadeia dos Alpes, em particular na Suíça e França (ABDALLAH, 2010, CGEE, 2009, Sumário mineral 2015, GUZZO, 2008).

O Brasil também é detentor das principais jazidas mundiais de quartzo piezelétrico, ocorrendo em menor escala em outros países, tais como Madagascar, EUA (Arkansas), Angola e África do Sul (LUZ; BRAZ, 2000).

Uma parte considerável dessas reservas descritas no Brasil é de origem hidrotermal, ou seja, o quartzo apresenta níveis baixos de impurezas químicas em comparação aos de origem pegmatítica. Portanto, essas extensas reservas presentes no país faz com que o Brasil seja provavelmente o lugar onde existam as maiores e melhores reservas mundiais (SANTOS, 2014).

Esta situação na diferença nos níveis de impurezas mostra a relação das impurezas com as condições de formação do quartzo. Essa relação pode ajudar a avaliar o potencial da matéria-prima de cada fonte para aplicações industriais (GÖTZE; MÖCKEL, 2012).

4.7 Mineração do quartzo

Esta seção está dividida em duas subseções: garimpagem do cristal de quartzo e lavra do quartzo leitoso, pois a extração do cristal de quartzo é realizada de forma diferente da extração do quartzo leitoso.

4.7.1 Garimpagem do cristal de quartzo

O quartzo ocorre na forma de veios hidrotermais (veios de quartzo) que são encaixados em outras rochas. O tamanho desses veios varia de poucos centímetros (como mostrado na Figura 4) até dezenas de metros. A extração nos garimpos é realizada desmanchando-se verticalmente estes veios maiores. Na garimpagem, antes do desmanche com dinamite, é prática comum abrir minas nos veios maiores, com o intuito de extrair cristais de quartzo intactos destinados a ornamentação e para outros fins. Na Figura 4 é mostrado um veio de quartzo encaixado em uma rocha de quartzito (SANTOS, 2014).



Figura 4 - Pequeno veio de quartzo encaixado em quartzito (SANTOS, 2014)

Para realizar a lavra do cristal de quartzo deve-se inicialmente encontrar um veio de quartzo com tamanho considerável, pois nesse veios a produção compensa as despesas. Geralmente é realizada por meios artesanais (que na literatura é denominado de garimpagem), a céu aberto ou poços com pouca profundidade (MORI, 2007, LIMA, 2015).

Ela é iniciada em torno de um afloramento (veio de quartzo ou em veios pegmatitos), onde são realizados escavações utilizando pás e picaretas ou, quando necessário, utilizam-se carregadeiras frontais de pequeno porte. Mas quando na lavra quer se obter uma quantidade maior de lascas, os garimpeiros utilizam explosivos, o que acarreta grande fragmentação dos

blocos de cristal de quartzo, o que faz com que os mesmos percam seu valor econômico (MORI, 2007, LIMA, 2015).

A garimpagem pode ser classificada em garimpagem manual, mecânica e dragagem, ou em desmonte manual, mecânica e hidráulica. Os minerais extraídos em garimpo geralmente possuem valor de mercado considerável. Porém, ela é geralmente realizada sem planejamento ambiental (LIMA, 2015).

Na garimpagem manual, o cristal de quartzo é garimpado de forma artesanal utilizando-se ferramentas básicas, como pás e picaretas. Na garimpagem mecânica, a garimpagem ocorre com o auxílio de retroescavadeiras e tratores (figura 5 (a)). Já o desmonte hidráulico é realizado através de desagregação do material encaixante, utilizando-se força hidráulica (figura 5 (b)), onde os cristais de quartzo são retirados manualmente, através de ponteiros e martelo, até sua total liberação da rocha hospedeira (encaixante) (ABDALLAH, 2010).

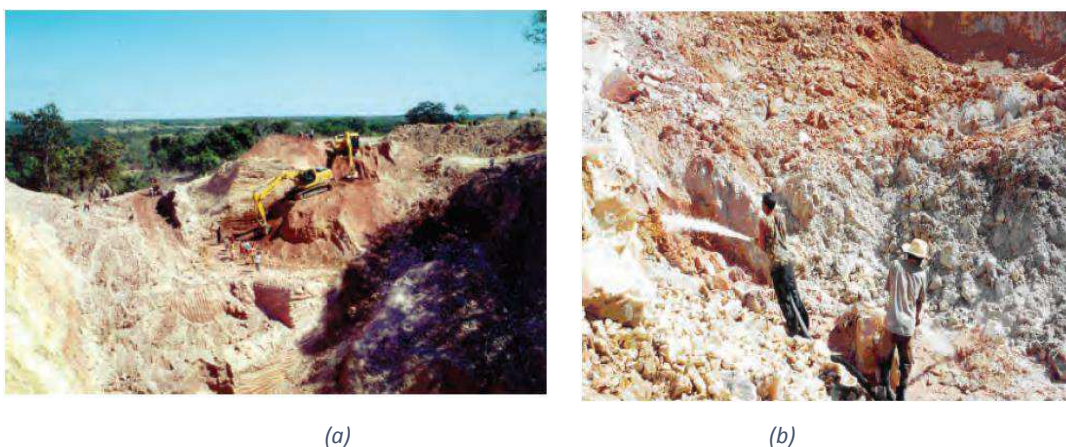


Figura 5 -Lavra de cristal de quartzo, (a) desmonte mecânico e (b) desmonte hidráulico (ABDALLAH, 2010)

No Brasil, a maior parte do cristal de quartzo é extraído por desmonte manual de jazidas que não superam 20 m de profundidade. A garimpagem semi-mecanizada é realizada somente em algumas minas. Ou seja, existe a predominância do pequeno minerador e o minerador informal, tanto na produção de lascas quanto na produção de cristais de quartzo (MORI, 2007).

A tecnologia da garimpagem manual do cristal de quartzo é rudimentar, pois ela é realizada praticamente só com pás, picaretas e outras ferramentas de mão, consequentemente a proporção garimpada é extremamente pequena em relação ao quartzo existente no depósito. A mecanização da exploração do cristal de quartzo é complexa, quando o alvo de interesse é

focado em preservar a estrutura cristalográfica do cristal. Nesse caso, têm-se a necessidade de uma atenção na lavra e na planta de beneficiamento, visto a necessidade de se evitar danos na estrutura do cristal por quebra. Quando se visa à preservação da estrutura cristalina do quartzo, avanços tecnológicos na exploração ou beneficiamento não surtem efeito. Já no caso de extração de lascas, a mecanização não causam prejuízos na comercialização do produto e pode se estender muito se as jazidas forem contínuas (MME, 2009, LIMA, 2015).

Portanto, a produção nacional de cristal de quartzo é realizada sob-regime de garimpo, que é sustentado por incentivos de empresas exportadoras, que o utilizam na indústria tecnológica. Basicamente, na garimpagem é obtido dois materiais de interesse industrial: cristal natural de qualidade piezoelétrica e lascas de quartzo. O primeiro é utilizado como sementes na obtenção do quartzo cultivado. Já as lascas são utilizadas como nutrientes para produção do quartzo cultivado, ou são fragmentadas em pó de quartzo, que é utilizado na obtenção do quartzo fundido (BARBOSA, PORPHÍRIO, 1995).

4.7.1.1 Processamento do cristal de quartzo

Lascas de quartzo, ou cristais de quartzo de graduação 1ª a 3ª são processados de forma manual por garimpeiros autônomos, muitas vezes com o auxílio de seus familiares, ou por pequenas empresas. A primeira etapa de processamento consiste na limpeza e remoção de incrustações argilosas e óxidos de ferro. Essa remoção é realizada por ataque com ácido muriático, pois ele possibilita uma limpeza mais profunda (ABDALLAH, 2010, ARGONS, 2001).

Após a etapa de limpeza, o cristal de quartzo é classificado e processado em função do seu tamanho, da sua transparência visual e da definição de sua morfologia externa, ou seja, da existência de faces naturais. Se o cristal de quartzo é utilizado na confecção de pedras preciosas, realiza-se sua lapidação (ABDALLAH, 2010, GUZZO, 2008).

Já o processamento do cristal de quartzo para aplicações de dispositivos eletrônicos e ópticos é realizado para atender duas finalidades: produção de lascas - caso o cristal apresente algum defeito, ou processamento do monocristal de grandes dimensões que esteja livre de defeitos. No entanto, a maior parte do quartzo lavrado nos veios hidrotermais destina-se à produção de lascas, já que é mais raro encontrar cristais de quartzo sem defeitos (GUZZO, 2008).

4.7.2 Lavra do quartzo leitoso

Ao contrário da garimpagem do cristal de quartzo, a lavra de quartzo leitoso é realizada com alta mecanização. As frentes de lavra podem chegar até centenas de metros de comprimento e dezenas de metros de profundidade (GUZZO, 2008).

O desmanche da zona 2 (explicado no item 4.6.7.3), que é uma zona maciça, dos veios de quartzo leitoso e zona central (item 4.6.7.4) dos veios pegmatitos é realizado com retro escavadeiras (Figura 6) e pás carregadeiras ou com dinamite. Nesse processo de lavra, utiliza-se somente os blocos maiores obtidos no desmanche da rocha de quartzo. Em seguida, estes grandes blocos obtidos, são britados para atingirem o tamanho de um punho de 2 a 3 polegadas (do tamanho aproximado de um punho fechado) que serão utilizados nos fornos de redução para a produção do silício grau metalúrgicos (SiGM) (SANTOS, 2014).

Os blocos de quartzo leitoso entre 2 e 3 polegadas, são separados com o auxílio de uma grade que serve de peneira (mostrada na Figura 6) (SANTOS, 2014).



Figura 6 - Desmanche e separação dos blocos de quartzo (SANTOS, 2014).

Na Figura 7, um garimpeiro mostra o tamanho dos fragmentos de quartzo leitoso utilizados pela indústria do silício (imagem à esquerda) e o tamanho que sobra na área de extração (imagem à direita) (SANTOS, 2014).



Figura 7- Tamanho dos fragmentos usados pela indústria do silício (à esquerda) e o tamanho que sobra (à direita).

Embora grande parte da lavra do quartzo leitoso é aproveitada, uma quantidade superior a 17,5 % é descartada. Este descarte acontece devido o processo de britagem invariavelmente produzir uma fração de brita menor do que a que pode ser alimentada no forno de redução utilizado na produção do SiGM. Até se obter o silício de grau solar (SiGS), ocorrem diversas perdas da matéria-prima. Isso significa que são necessários 30 kg de quartzo leitoso para se obter 1 Kg de SiGS (SANTOS, 2014, VATALIS, 2014).

Como estas pequenas britas de quartzo não são inicialmente utilizadas, realiza-se a sua estocagem na área de extração, o que gera grandes montanhas de minério britado a espera de uma utilização. A Figura 8 mostra esses estoques (SANTOS, 2014).



Figura 8- Estoques de quartzo leitoso britado não aproveitado (SANTOS, 2014).

4.7.2.1 Processamento do quartzo

Para aproveitar o potencial de um depósito de quartzo de alta pureza, é imperativo um amplo conhecimento da sua geologia e da sua composição química. A partir desse conhecimento, adota-se qual é o processamento mineral para esse depósito, ou seja, as tecnologias de processamento são variadas e precisam ser adaptadas às características específicas de cada depósito de quartzo. Com esses procedimentos, obtém-se um produto final de elevado grau de pureza e com custos competitivos (GÖTZE; MÖCKEL, 2012, FERNANDES, 2006, KOGEL et al., 2006)

Dependendo da qualidade desejada e do valor final admissível no custo, o processamento do quartzo bruto em silício de alta pureza envolve técnicas avançadas de beneficiamento, incluindo tecnologia de cominuição, tratamentos físicos, térmicos e químicos. Britagem, moagem, peneiramento, separação magnética, lavagem ácida, calcinação são alguns dos beneficiamentos realizados (PLATIAS; VATALIS; CHARALABIDIS, 2013).

No processo de tratamento físico, realizam-se processos de seleção manual, lavagem, britagem, moagem e separação granulométrica. No desmonte em mina obtém-se quartzo cuja dimensão varia de escassos centímetros a blocos que podem atingir cerca de 100 cm, tornando-se necessárias operações de britagem, para atender as características granulométricas necessárias às diferentes aplicações industriais, e de seleção manual para tirar minerais acessórios ao quartzo (FERNANDES, 2006).

Na Figura 9 é mostrado um diagrama das granulometrias do quartzo obtidos após processo de britagem (fragmentação). Quartzo com granulometrias mais finas, entre 0 – 30 mm, são rejeitados pela indústria do silício de grau metalúrgico, mas podem ser aproveitados na indústria de cerâmica (FERNANDES, 2006).

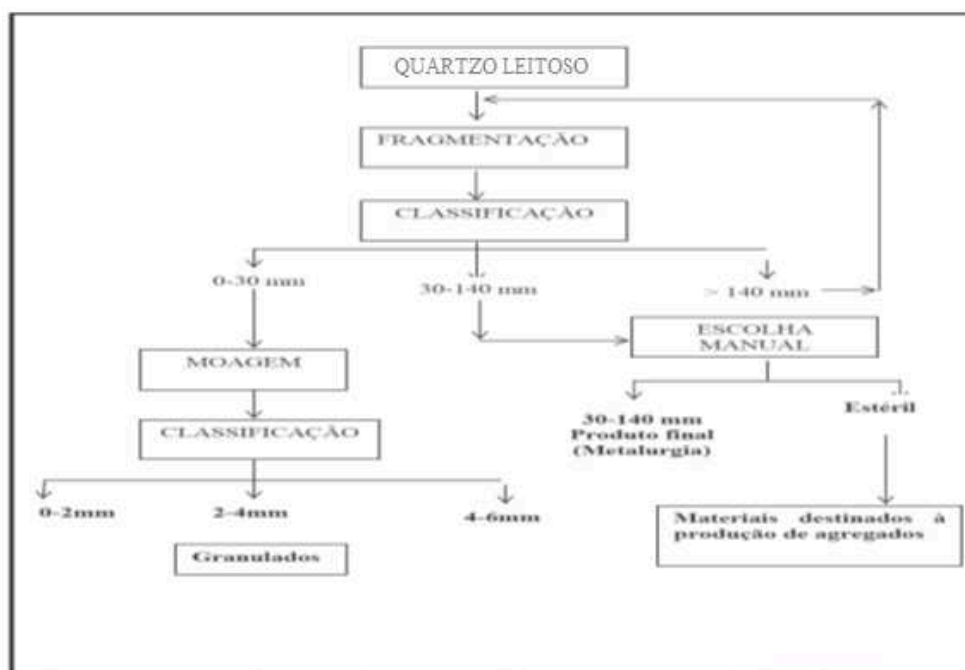


Figura 9 - Representação de diagrama de granulometria do quartzo para fins de produção de silício metalúrgico (FERNANDES, 2006)

Ainda relacionado aos tratamentos físicos, outros processos também são utilizados. Um deles é a separação das variedades de quartzo uma das outras e dos minerais acessórios presentes no quartzo, utilizando-se separadores ópticos. Como exemplo, ele é utilizado para retirar fragmentos de quartzo rosa, ricos em fósforo, que são indesejados para aplicações onde será fundido silício de grau solar, ou separar quartzo transparente de quartzo leitoso. Esses separadores, eliminam a necessidade de seleção manual (FUJIWARA et al., 2013; HAUS et al., 2013, apud SANTOS 2014).

O óxido de ferro (Fe_2O_3) e o óxido de cálcio (CaO) são impurezas especialmente críticas para o silício metalúrgico. Alguns graus de silício metalúrgico requerem quartzo com

teores inferiores a 0,05% de Fe_2O_3 , 0,10% de óxido de alumínio (Al_2O_3), 0,005% de CaO e 0,002% de óxido de titânio (TiO_2). Já a matéria-prima para silício de grau solar usada na indústria fotovoltaica deve ter teores de boro e fósforo na faixa do ppm, uma vez que esses elementos são mais difíceis de remover e afetam significativamente o desempenho das células solares (FERNANDES, 2006, GÖTZE; MÖCKEL, 2012, KOGEL et al., 2006).

Dessa forma, fabricantes de silício de grau solar (SiGS) estão procurando se manter competitivos diminuindo custos de produção. Em 2012, os quatro maiores produtores – OCI Company (Coreia do Sul), Hemlock (EUA), GCL Solar (China) e Wacker Chemie (Alemanha) – atenderam praticamente a totalidade da demanda mundial de silício de grau solar. Preços, que atualmente ainda são dominados pela demanda, devem cair e se relacionar mais com os custos, ou seja, vai aumentar a demanda em reservas de quartzo de alta qualidade, especificamente com níveis baixos de impurezas, como o boro e fósforo. Essas reservas demandam menores investimentos e menores custos operacionais com processos de purificação (GÖTZE; MÖCKEL, 2012)

Relacionado com as condições geológicas, o quartzo contém frequentemente inclusões fluidas e minerais que precisam ser removido para atender as exigências de aplicações de alta pureza. As impurezas associadas ao quartzo definem os custos econômicos na purificação do quartzo cru, ou seja, reservas de quartzo de alta qualidade possuem menores custos de purificação e são as mais cobiçadas. (GÖTZE; MÖCKEL, 2012).

Como já explicado, em termos de reservas de quartzo, o Brasil é um país privilegiado, pois possui as melhores e maiores reservas mundiais de quartzo de alta qualidade. Suas reservas são grande parte de origem hidrotermal, o que lhes confere níveis de impurezas metálicas totais em concentrações muito menores a 100 ppm, ou seja, elas são relativamente puras, se comparado com outras fontes de quartzo, como areias quartzosas (LUZ; BRAZ, 2000, SANTOS, 2014). Tal fato proporciona maior lucro e produtividade, pois existem ganhos nas operações de exploração e beneficiamento, gerando assim menos custo no processamento, pois é possível desprezar etapas de processamento adicionais frequentemente utilizadas em outras fontes, como por exemplo, flotação e separação magnética. Isso torna competitivo a produção brasileira de silício de grau metalúrgico, provocando uma vantagem adicional na participação em produzir e exportar para o mercado internacional. (CARVALHO; MESQUITA, ROCIO, 2014, LUZ; BRAZ, 2000, SANTOS, 2014).

Porém, para que ocorra redução nos custos de processamento, é preciso em alguma parte do processo, de produção do quartzo leitoso, etapas de seleção manual da matéria-prima (conforme mostrado, no esquema da figura 9), evitando-se incluir na cadeia de processamento

minerais acessórios ao quartzo, pois esses minerais são impurezas indesejáveis que estão associados ao quartzo (SANTOS, 2014).

Além da necessidade dessa seleção manual, o país ainda carece de tecnologia de agregação de valor ao cristal de quartzo e ao quartzo leitoso, o que não torna o país muito à frente dos demais, apesar da qualidade das grandes reservas de quartzo no Brasil. Muitas empresas que produzem o cristal de quartzo operam em regime de garimpo e de forma muito rudimentar, exportando a totalidade da matéria-prima na forma bruta, conseqüentemente, não agrega valor ao cristal de quartzo. Um exemplo dessa falta de tecnologia é a exportação do silício metalúrgico e a importação de todo produto purificado e beneficiado de qualidade de aplicação eletrônica e fotovoltaica (LIMA, 2015, LUZ; BRAZ, 2000; MME, 2009).

4.7.3 Produção nacional de cristal de quartzo e quartzo leitoso

A produção de quartzo está relacionada à sua utilização: quartzo para indústrias de alta tecnologia (cristais piezoelétricos e lascas de alta pureza), quartzo industrial comum (leitoso), e quartzo ornamental (variedades coloridas). Sendo que, no Brasil, grande parte do quartzo produzido (quartzo leitoso) é utilizado na produção de ligas de silício: cálcio-silício, ferro-silício-magnésio, ferro silício e silício grau metalúrgico (BARBOSA; PORPHÍRIO, 1995, SILVA; SILVA; FERREIRA, 2009).

A produção brasileira de quartzo bruto teve período de aumento de produção na década de 70 e declínio nos anos 90. Sendo que desde o ano de 2004, a produção apresenta-se em crescimento. Os principais produtores mundiais são o Brasil, Suíça, Japão e África do Sul (MME, 2009). Na base da cadeia produtiva do cristal de rocha predomina o pequeno minerador e o minerador informal, tanto na produção de cristais quanto de lascas. Isso não é verificado na produção do quartzo leitoso, pois a mesma é realizada por empresa mineradora de forma mais mecanizada e organizada (Sumário mineral 2014).

Segundo o DNPM, nos anos de 2009, 2010, 2011 e 2012, a produção nacional de quartzo (cristal de quartzo) foi respectivamente de ~11 600, ~13 000, ~17 700 e ~16 200 toneladas (t). Já no ano 2013 a produção teve uma queda, atingindo um valor de ~10 698 toneladas (t). Tem destaque na produção de cristal de quartzo os estados da Bahia, Goiás, Mato Grosso, Minas Gerais, Santa Catarina, Pará e Espírito Santo. A produção de cristais de grau eletrônico, usados na indústria, como semente para produção do cristal cultivado, é mais rara (Sumário mineral 2013 e 2014).

Da produção de cristal de quartzo realizada no ano de 2009, 30,38% foi exportado para a Espanha, 16,09% para o Japão, 15,31% para a Bélgica, 9,39% para o Chile, 5,3% para Hong Kong e 23,53% para outros países (Anuário Mineral Brasileiro 2009).

A produção bruta (ROM) brasileira, ano-base de 2009, segundo o Anuário Mineral Brasileiro 2010, totalizaram aproximadamente 525 mil toneladas de quartzo leitoso. A produção de quartzo leitoso ocorreu nos estados de Minas Gerais (~483 mil toneladas), Santa Catarina (~ 34,5 mil toneladas), Bahia (~ 7, 1 mil toneladas) e São Paulo (6 toneladas), onde 70,77% foi destinada a siderurgia (produção de silício de grau metalúrgico), 28,13% para produção de ligas de ferrosilício, 0,66% detergentes e produtos de limpeza, 0,33% revestimentos e 0,11% no comércio de materiais de construção. Nos cenários geológicos nacional e mundial, Minas Gerais se destaca como maior produtor de quartzo, incluindo suas variedades utilizadas em joias (FAVACHO-SILVA, 2000).

Na fabricação de ferro gusa e ligas de ferrosilício, além do quartzito, também é utilizado quartzo leitoso com pureza de SiO_2 mais baixa. As ligas de Fe-Si, são classificadas de acordo com a porcentagem de silício que apresentam. Por exemplo, Ferrosilício 50, apresenta 50 % de silício, Ferrosilício 75, apresenta 75% de silício, etc (ABDALLAH, 2010, FERNANDES, 2006).

4.8 Rota de processamento das lascas de quartzo leitoso

Os processos realizados até se atingir os lingotes de silício monocristalino e multicristalino, são divididos basicamente em três etapas. A primeira consiste na redução carbotérmica das lascas de quartzo leitoso classificadas pela transparência visual como terceira, quarta e quinta para produção do silício de grau metalúrgico (SiGM). A segunda etapa, consiste em processos de purificação química do SiGM. Já na terceira etapa é realizado a solidificação direcional do SiGS, obtido na etapa de purificação, para obtenção de lingotes monocristalinos ou multicristalinos.

A Figura 10 ilustra, essas três etapas da rota de processamento das lascas de quartzo, que vai desde sua lavra até a obtenção das células fotovoltaicas e outros dispositivos de alta tecnologia destinados a diversos segmentos industriais (GUZZO, 2008).

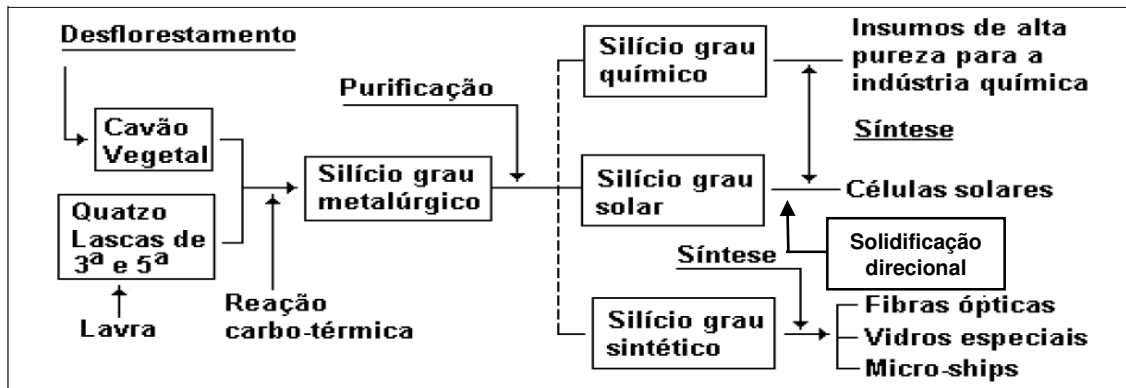


Figura 10 - Rota de processamento das lascas de quartzo para obtenção do silício grau solar (adaptado de SUZUKI, 1998, apud GUZZO, 2008)

4.8.1 Silício Grau Eletrônico e Silício Grau Solar

O silício é classificado conforme seu nível de pureza em: silício grau metalúrgico, químico, solar e eletrônico (Figura 11) (MARQUES, 2013).



Figura 11 - Classificação dos tipos de silício e seus respectivos graus de pureza (Marques, 2013)

Do início do desenvolvimento da energia solar fotovoltaica até o ano 2001, os produtores de módulos fotovoltaicos obtinham o silício de grau solar (SiGS), do refugo e/ou da reciclagem do silício de grau eletrônico (SiGE), visto que a sua demanda não era expressiva. O SiGE, que também é chamado de polisilício, possui pureza entre 99,99999999% e 99,9999999999% ou 9N a 11N e é obtido a partir de processos de purificação do SiGM, sendo utilizado na indústria de microeletrônicos que exigem toda essa pureza. Um silício com 11N de pureza, possui 1 parte por bilhão em massa (ppbw) de impurezas, ou seja, em 1 g desse silício há 10^{-9} g de impurezas. Silício grau solar é o nome dado ao silício com pureza entre 99,9999% e 99,999999 %, que é utilizado na indústria fotovoltaica. Já o silício de grau químico é utilizado na fabricação de clorosilanos, precursores dos silicones (SERODIO, 2009).

Para comparação, materiais usados em células solares orgânicas e outras tecnologias emergentes de filmes finos demandam purezas da ordem de 99%, consequentemente

requisitos de pureza menos rigorosos reduzem custos e complexidade no processo de purificação (JEAN et al., 2015).

No entanto, como o crescimento da demanda de silício para a produção de células fotovoltaicas (FV), entre 2003 e 2004 excedeu a quantidade suprida pela rota tradicional, isso fez com que o setor fotovoltaico procurasse alternativas para suprir a sua demanda por silício. Woditsch e Koch (2002), mencionam que com o rápido crescimento do setor fotovoltaico, uma das maiores preocupações do setor era a oferta da matéria-prima naquela época. Em 2007, a demanda de silício solar ultrapassou pela primeira vez a demanda de silício grau eletrônico ou polisilício (SERODIO, 2009).

As alternativas para suprir esta demanda são duas. A primeira visa tentar desenvolver processos derivados do próprio processo de obtenção do SiGE, ou seja, processos químicos adaptados para produzirem um silício de qualidade inferior ao SiGE e de menor custo operacional, mas que atenda as exigências da indústria fotovoltaica em expansão. Esse processo de adaptação ficou conhecido como processo Siemens-C, ou processo Siemens modificado (OLIVEIRA, 2008; CARVALHO; MESQUITA, ROCIO, 2014). Atualmente, esse método é usado por aproximadamente 75% dos fabricantes mundiais de SiGE (GUOQIANG et al., 2018).

Uma segunda alternativa é tentar obter um silício compatível com as exigências do silício de grau solar, através de etapas metalúrgicas de purificação do silício grau metalúrgico. Essa segunda alternativa é conhecida como rota metalúrgica de obtenção do SiGS e seu silício obtido é denominado por algumas referências como silício de grau metalúrgico melhorado (SiGMM) (OLIVEIRA, 2008; CARVALHO; MESQUITA, ROCIO, 2014).

Dessas duas alternativas possíveis, no Brasil existe pesquisas em universidades, como a UNICAMP em parceria com empresas, para desenvolver a rota metalúrgica de obtenção do SiGS. A escolha dessa alternativa é em função da ausência no país de indústrias químicas de produção do SiGE, as quais são grandes indústrias de alta tecnologia, destinadas ao mercado de equipamentos eletrônicos e fotovoltaicos. Existe, um grande desvio tecnológico na purificação do silício pela rota metalúrgica. No entanto, as operações envolvidas nesse processo, como por exemplo, fusão, solidificação controlada, refino piro e hidrometalúrgico, são muito mais próximas do que é dominado hoje pelas indústrias brasileiras produtoras de SiGM, o que facilita sua adaptação (CARVALHO; MESQUITA; ROCIO, 2014).

4.8.2 Produção de silício de grau metalúrgico

O silício grau metalúrgico (SiGM ou Si-GM), também chamado de silício metálico ou metalúrgico, é um termo utilizado para fazer referência ao silício empregado na indústria metalúrgica. Os principais países produtores são a China, os Estados Unidos, Brasil, Noruega e França (OLIVEIRA, 2008, LUQUE; HEGEDUS, 2011). No ano de 2013 o Brasil produziu 230 mil toneladas, que correspondeu a 8% da produção mundial (CARVALHO; MESQUITA, ROCIO, 2014).

Na Figura 12 é mostrado o gráfico, que foi elaborado baseado em informações do Mineraldata (CETEM), de produção nacional do SiGM entre os anos de 1973 e 2015. Além dessa produção, também é mostrado a quantidade anual exportada e importada. No ano de 2015 a produção brasileira do SiGM foi de 150 mil toneladas, sendo que 98,9 mil toneladas foram destinadas para exportação. Os principais mercados compradores do SiGM brasileiro foram os Estados Unidos (43%), e Reino Unido (43,9%). Também se visualiza no gráfico que o país praticamente não depende de importações (Anuário metalúrgico 2016).

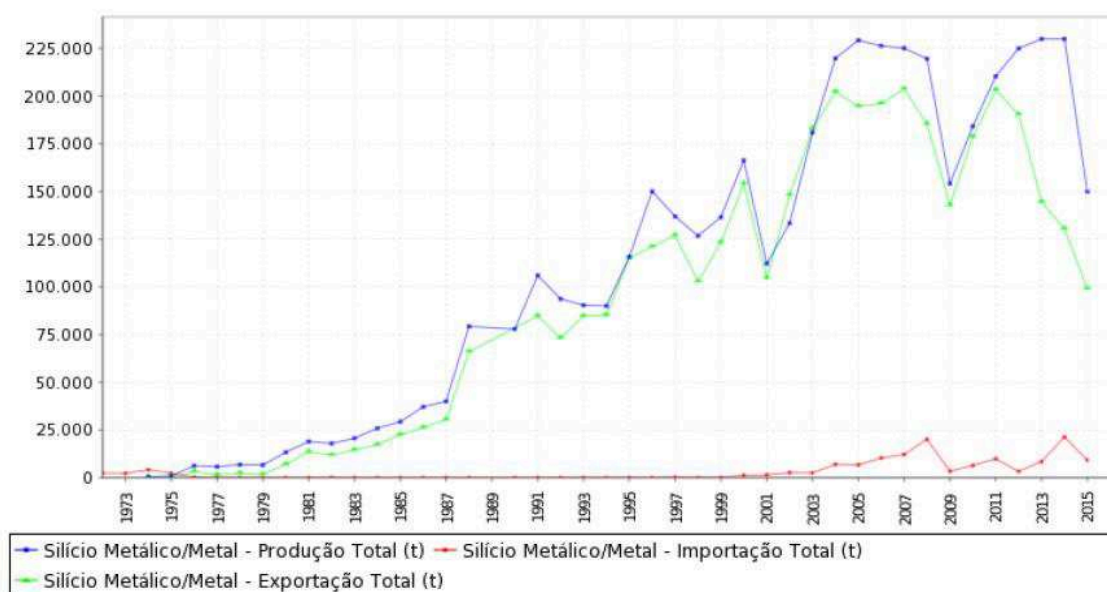


Figura 12 - Produção brasileira de SiGM entre os anos de 1973 e 2015 (Mineraldata- CETEM).

Observe que no ano de 2009, o anuário mineral brasileiro informa que a produção nacional do quartzo leitoso foi de aproximadamente 525 mil toneladas. Dos quais 70,77%, que corresponde a aproximadamente 371,5 mil toneladas de quartzo, foram destinados para a produção do SiGM. Porém, desse total apenas 154 mil toneladas resultaram efetivamente em SiGM, os outros 217,5 mil toneladas de quartzo leitoso foram perdidos no processo de redução carbotérmica. Para cada tonelada de SiGM produzido, são necessários

aproximadamente três toneladas de lascas de quartzo leitoso, ou seja, os fornos a arco elétrico são bastante ineficientes, conforme já explicado na seção 4.4 deste trabalho (Anuário mineral 2010; Mineraldata; MARQUES, 2013).

Apesar que no gráfico da figura 12 se visualiza uma diminuição da produção do SiGM entre os anos de 2013 e 2015, estima-se que no ano de 2030 a produção do SiGM no Brasil será de 475 mil toneladas, sendo que 372 mil toneladas serão destinadas para a exportação (Plano decenal de mineração 2030) (PNM 2030).

A figura 13, mostra a localização das indústrias de produção do SiGM e de ferroligas instaladas no Brasil. Nela observa-se uma grande concentração das indústrias no estado de Minas Gerais. Essa concentração se justifica, pois o estado possui cerca de 35% (aproximadamente 125 milhões de toneladas) das reservas nacionais de quartzo leitoso.

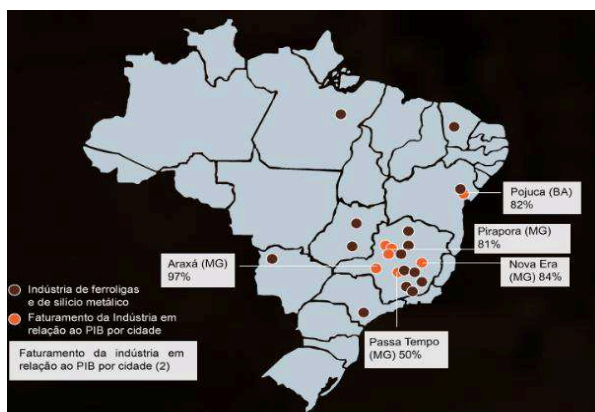


Figura 13- Localização nacional das indústrias de produção do SiGM e de ferroligas (ABRAFE)

No ano de 2000, aproximadamente um milhão de toneladas de SiGM foram produzidos e vendidos no mercado mundial. Em 2007 a produção global já era de aproximadamente dois milhões de toneladas. As indústrias de produção do SiGM buscam se instalar próximas a grandes depósitos de quartzo de qualidade e em locais de abundante disponibilidade de energia elétrica barata (LUQUE; HEGEDUS, 2011).

O SiGM produzido pelo Brasil possui um nível de pureza que chega até $99 \pm 0,5 \%$. Essa pureza alcançada deve-se ao alto grau de pureza das matérias-primas utilizadas, pois o país concentra as maiores reservas mundial de quartzo de alta qualidade. Além da qualidade das lascas de quartzo, no Brasil normalmente é utilizado o carvão vegetal, que não causa contaminação por metais, como ocorre quando se utiliza carvão mineral ou coque de petróleo. Essas características são fatores de competitividade das indústrias brasileiras, que exportam grande parte da produção para abastecimento dos fabricantes de células fotovoltaicas. A

pureza do SiGM produzido em outros países varia entre 95 e 99% (CARVALHO; MESQUITA; ROCIO, 2014, GUZZO, 2008; OLIVEIRA, 2008).

Muito embora, sejam utilizados lascas de quartzo e redutores de excelente qualidade, deve-se considerar que o processo em si de redução carbotérmica introduz impurezas. Para diminuir a introdução de impurezas e obter um SiGM entre 98,0 a 99,5% de pureza, realiza-se processos de refino através da injeção de gases, como o oxigênio ou o nitrogênio, ao silício no estado fundente. No entanto, esse processo tem como consequência, a formação de escórias, que resulta na perda de aproximadamente 7% da produção total do silício. Portanto, para este subproduto, deve-se encontrar um destino para o mesmo, sendo a reciclagem uma opção a ser desenvolvida (SUZUKI, 2000).

As principais impurezas em porcentagem que podem estar presente no SiGM são: ferro (Fe): 0,2-3%, alumínio (Al): 0,4-1%, cálcio (Ca): 0,2-1%, Ti (titânio): 0,01-0,1%, carbono (C): 0,1-0,15%, oxigênio (O): 0,01-0,05%. Outras principais impurezas são metais, principalmente os elementos de transição vanádio (V), cromo (Cr), manganês (Mn), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu), zircônio (Zr), e o molibdênio (Mo) presentes em dezenas a centenas de partes por milhão em massa (ppmw) cada. Já o boro (B) e o fósforo (P) estão sempre presentes na concentração de 10 a 100 ppmw. A Tabela 3 mostra todas essas impurezas em ppmw, presentes nos SiGM comercializados internacionalmente. Ela também mostra, a concentração que é considerada alta ou baixa para cada impureza presente no SiGM (LUQUE; HEGEDUS, 2011).

Tabela 3- concentração em ppmw das impurezas presentes no SiGM (LUQUE; HEGEDUS, 2011).

Elemento	O	Fe	Al	Ca	C	Mg	Ti	Mn	V	B	P
Baixo	100	300	300	20	50	5	100	10	1	5	5
Alto	5000	25 000	5000	2000	1500	200	1000	300	300	70	100
Elemento	Cu	Cr	Ni	Zr	Mo						
Baixo	5	5	10	5	1						
Alto	100	150	100	300	10						

Com essa infinidade de impurezas, o SiGM precisa passar por processos de purificação, para poder ser utilizado para aplicações tecnológicas, como exemplo, na produção de células fotovoltaicas de silício. As impurezas alumínio, boro e fósforo precisam ser reduzidas a níveis mais baixos possíveis, pois são impurezas extremamente prejudiciais aos semicondutores e influenciam negativamente o desempenho das células solares, mesmo que estes se encontrem em concentrações na ordem de ppm ou ppb. Em relação aos elementos

dopantes (boro e fósforo), os mesmos são adicionados na etapa de solidificação direcional, ao silício purificado (SiGS ou ao SiGE), de forma controlada. Isto é, são adicionados em concentrações definidas. No Quadro 5 é apresentado as tolerâncias admissíveis de impurezas no silício grau solar (SiGS), para a produção de células fotovoltaicas (SANTOS, 2014, SOARES, 2012; CORTES, 2011).

Quadro 5 - Tolerâncias admissíveis de impurezas no SiGS (SOILAND et.al, 2014 apud RODRIGUES; FERREIRA NETO, 2016)

Material	boro	Fósforo	alumínio	Elementos de transição e pós transição (Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, e Mo)	Elementos alcalis: (Na, K e Ca)
Silício grau solar	0,23ppm	0,6ppm	$\leq 0,01ppm$	$\leq 50ppb$	$\leq 200ppb$

Assim, como na Tabela 3, no Quadro 5 as impurezas também são expressas em ppmw (parte por milhão em massa). Em alguns artigos os níveis de impureza são representados em ppma (parte por milhão de átomos). Observe, que os níveis considerados baixos das impurezas boro, fósforo e o alumínio são respectivamente de 5, 5 e 300 ppmw no SiGM. Já as concentrações do boro, fósforo e alumínio para aplicações fotovoltaicas (no SiGS) devem ser respectivamente, menores que 0,23, 0,6 e 0,01 ppmw.

4.8.2.1 Processo de redução carbotérmica do quartzo leitoso

Na reação química 1 é apresentado, de forma simplificada, o processo de redução carbotérmica das lascas classificadas de terceira a quinta, que são oriundas da fragmentação do quartzo leitoso. Essa redução é realizada em temperaturas superiores a 1900 °C em fornos de arco elétrico, que possuem submerso eletrodos especiais de carbono pré-cozido. Os redutores utilizados podem ser: coque de petróleo, carvão mineral, ou carvão vegetal. Além desses redutores, para a produção do SiGM também é utilizado nos fornos de arco elétrico lascas de madeira, que mantém a carga com boa ventilação (MARQUES, 2013; SERODIO, 2009).



Na prática, outras reações ocorrem em paralelo resultando na formação de carbetos de silício (SiC) e óxido de silício (SiO). Mas, para cada tonelada de SiGM produzido, são

necessários aproximadamente três toneladas de lascas de quartzo de leitoso, 1,2-1,4 t de coque ou 1,7-2,5 t de carvão vegetal e 0,8 t de madeira. Durante o processo os eletrodos são consumidos entre 120-140 kg/t de quartzo e a energia consumida é de 12,5 a 14 MWh por tonelada de SiGM produzido (GUZZO, 2008, MARQUES, 2013).

O processo de redução carbotérmica em forno elétrico a arco é o meio mais comum e barato de produzir o SiGM. Na etapa final desse processo têm-se o acúmulo de silício líquido no fundo do forno, de onde é extraído e posteriormente resfriado. (OLIVEIRA, 2008, SERODIO, 2009).

A Figura 14 mostra as partes principais de uma planta de redução do quartzo para obtenção do SiGM.

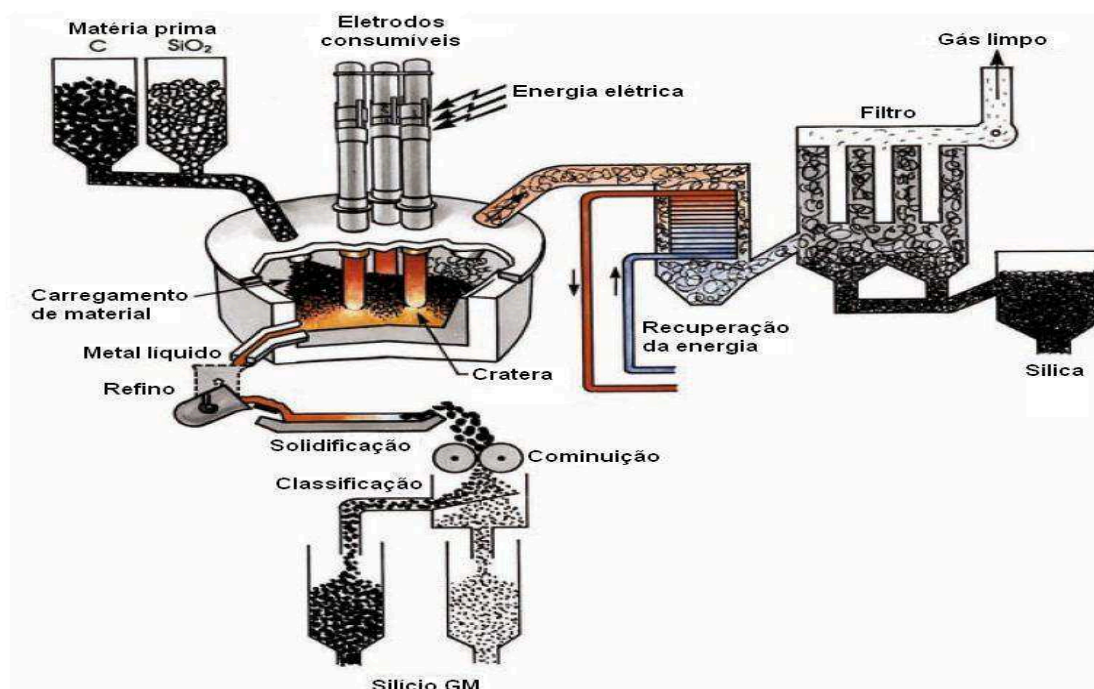


Figura 14- Partes principais de uma planta de redução do quartzo (MYRVAGNES, 2008 apud MARQUES, 2013)

Conforme a Figura 14, uma parte da planta, contém filtros de gás, pois o gás de processo sai do forno a temperatura muito elevada e contém grande quantidade de SiO (0,2 a 0,4 toneladas) por tonelada de SiGM produzido. No resfriamento, esse SiO é oxidado, dando origem a sílica ou micro sílica (SiO_2) de tamanho médio de 0,15 mm (GASIK, 2013; SERODIO, 2009).

Em função dessa granulometria, a micro sílica não pode ser utilizada novamente na redução carbotérmica. No entanto, ela é um subproduto importante, podendo ser consumida na indústria de cimento. Algumas plantas também incluem unidade de recuperação de

energia, na forma de geração de vapor ou na geração de energia elétrica (GASIK, 2013, SERODIO, 2009).

Dependendo da pureza do SiGM produzido, o mesmo é dividido em diferentes graus e aplicações. Sendo que o mercado de SiGM é tradicionalmente dividido em dois grupos principais: o de alumínio e o segmento químico, cada um consumindo, respectivamente, 60 e 40% do SiGM. Até o ano 2000 as aplicações semicondutoras e solares eram consideradas parte do segmento químico. (LUQUE; HEGEDUS, 2011)

Na indústria do alumínio, o SiGM é adicionado e dissolvido ao alumínio fundido, sendo usado para melhorar a viscosidade, a fluidez do alumínio líquido e as propriedades mecânicas das ligas que são comercializadas. Já na indústria química utiliza-se o SiGM na produção de silicones, sílica sintética, silanos funcionais, silício semicondutor e fotovoltaico, entre outras utilizações (LUQUE; HEGEDUS, 2011, Anuário metalúrgico 2016).

Como pode-se visualizar na Figura 15, as indústrias de semicondutores e energia solar (consumo polisilício) representam apenas uma pequena porcentagem da demanda do SiGM. No ano de 2007, a participação da utilização do SiGM no setor da energia fotovoltaica não foi mais que 2,5%, ano em que a produção mundial foi de aproximadamente 2 milhões de toneladas de SiGM (LUQUE; HEGEDUS, 2011, U.S. GEOLOGICAL SURVEY, Mineral Commodity Summaries, 2018).

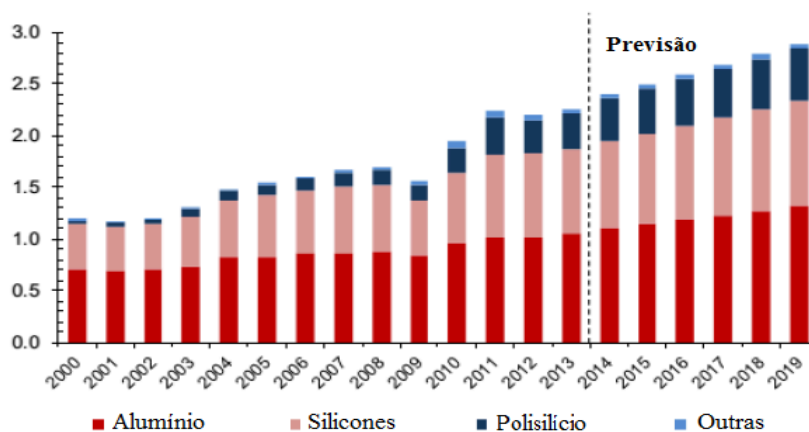


Figura 15 - Usos do SiGM em milhões de toneladas (ROSKILL, 2014 apud VIVACQUA, 2016).

No entanto, o cenário de participação do setor fotovoltaico no consumo de SiGM, vem mudando e em 2003-2004 a demanda do silício de grau solar (SiGS) excedeu pela primeira vez a sua oferta. Isso resultou em um aumento do preço do SiGS e consequentemente, para atender essa demanda atrativa, muitos produtores tradicionais de SiGM começaram a investir

mais em processos de purificação química e em novas rotas de purificação, do que na sua própria expansão de capacidade de produção do SiGM (LUQUE; HEGEDUS, 2011).

Portanto, esses investimentos foram impulsionados e direcionados para atender as necessidades da indústria de energia, deixando muitas vezes à sombra as necessidades da indústria eletrônica. Mas o principal fator que levou a expansão da oferta de SiGE, para a indústria fotovoltaica, é que a demanda desse setor era significativo e capaz de sustentar economicamente esta expansão. Apesar disso, a questão da viabilidade e disponibilidade do SiGS continua a ser um desafio (LUQUE; HEGEDUS, 2011, CARVALHO; MESQUITA; ROCIO, 2014, OLIVEIRA, 2008).

4.8.3 Rotas de obtenção do silício grau solar (SiGS)

A Figura 16 apresenta as rotas de processamento para a produção da matéria prima utilizado na indústria eletrônica e células solares. A etapa inicial na produção dos dois tipos de silício (SiGE e SiGS) é a obtenção do silício de grau metalúrgico (SiGM). No entanto, para produção do SiGS, existem duas rotas possíveis: a rota tradicional (rota 1, rota química) e a rota alternativa (rota 2, rota metalúrgica) (OLIVEIRA, 2008).

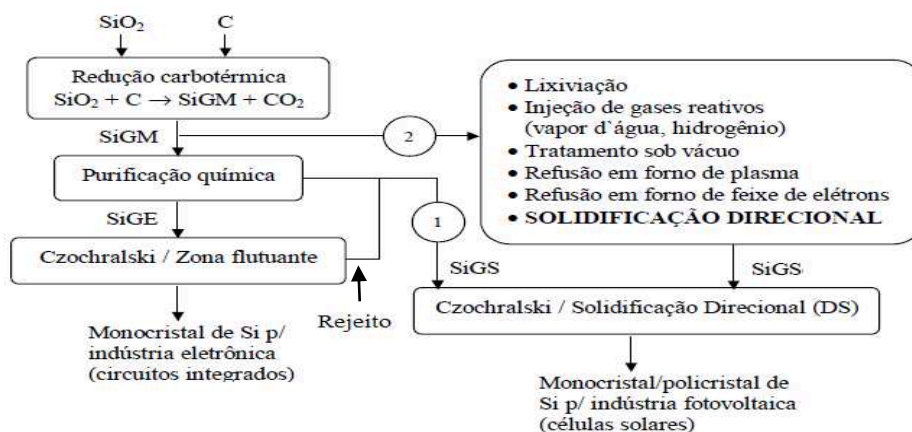


Figura 16 - Rotas para obtenção do SiGM, SiGS e SiGE (OLIVEIRA, 2008).

Destacando a rota química, observe da Figura 16, que o SiGS pode ser obtido do rejeito do processo Czochralski ou diretamente da purificação química do SiGM. Se for utilizado o rejeito para produção do SiGS, realiza-se novamente o processo Czochralski (CZ) ou um processo de solidificação direcional simples. No primeiro processo, é possível se obter um monocristal, porém no segundo obtém-se um lingote policristalino. (OLIVEIRA, 2008).

A produção do SiGS e do SiGE estão intimamente ligados, a diferença entre ambos é que no SiGS, a purificação química pode ser simplificada, pois as exigências de níveis de purificação do setor fotovoltaico são menores em relação ao setor da eletrônica. Para atender

exclusivamente a demanda do SiGS, o processo químico Siemens, sofreu algumas pequenas modificações. Isso levou esse processo a ficar conhecido como processo Siemens modificado. Assim, a produção de SiGS é atualmente atendida pelo rejeito dos lingotes de SiGE e também pelo processo Siemens modificado (CORTES, 2011; FERREIRA NETO et al., 2015).

4.8.3.1 Rota química de produção do SiGS

A produção de silício de grau eletrônico (SiGE) no ano 2000 foi de aproximadamente 20 000 toneladas, dos quais a indústria fotovoltaica consumiu cerca de 4000 toneladas. No mesmo ano, a capacidade mundial instalada era de cerca de 25 000 toneladas. Cinco anos mais tarde, o consumo para produção das células fotovoltaicas já era de 17 000 toneladas. Em 2007, a produção de SiGE já alcançava 40 000 toneladas e em 2008 em cerca de 55000 toneladas. Dos 55 000 toneladas produzidos no ano de 2008, 40 000 toneladas foram destinadas para o setor fotovoltaico (CARVALHO; MESQUITA; ROCIO, 2014, LUQUE; HEGEDUS, 2011).

Em 2013 a produção mundial de SiGE, foi estimada em 228 mil toneladas. Neste mesmo ano, a capacidade de produção mundial alcançava 300 mil toneladas. Essa produção é muito concentrada em um número pequeno de empresas, as quais respondem por cerca de 90% da produção total. Os principais produtores mundiais de SiGE são Wacker Chemie (Alemanha), Hemlock (EUA), GCL Solar (China) e OCI Company (Coreia do Sul) (CARVALHO; MESQUITA; ROCIO, 2014).

Entre esses líderes, a China é a maior produtora mundial de SiGE, com produção no ano de 2012 em torno de 70 mil toneladas. Toda essa produção é destinado para o atendimento da demanda interna na produção de células fotovoltaicas. Sendo que a produção de células na China é liderada pela Suntech Power, que também é a maior produtora mundial de módulos (CARVALHO; MESQUITA; ROCIO, 2014, BYE; CECCAROLI, 2014).

A produção dos demais países, após atendimento de suas demandas internas, é parcialmente exportada para fabricação de células e módulos chineses, ou seja, a China ainda depende de polissilício importado. Sendo que em 2012 ela importou 80 mil toneladas desse produto (CARVALHO; MESQUITA; ROCIO, 2014, BYE; CECCAROLI, 2014).

Portanto, a demanda do SiGE para o setor fotovoltaico cresceu em média de 30% a 50% de ano para ano. Isso fez com que o setor ultrapassasse a demanda do setor de eletrônicos por SiGE. No ano de 2012, a demanda mundial de SiGE pela indústria

fotovoltaica era de aproximadamente 6,5 vezes a demanda da indústria de semicondutores e atualmente também é a principal demandante do produto. Entretanto, a disponibilidade de matéria-prima para a produção do SiGS não tem crescido na mesma taxa, resultando em uma elevação de seu custo (CARVALHO; MESQUITA; ROCIO, 2014, LUQUE; HEGEDUS, 2011, OLIVEIRA, 2008).

A Figura 17 mostra as taxas anuais de crescimento, que em média foi de 43% entre os anos de 2000 e 2013, e também a sua correspondente potência fotovoltaica anual instalada. No ano de 2017 a capacidade total mundial instalada em sistemas fotovoltaicos atingiu 400 GWp (IEA, 2018). Sendo que os módulos fotovoltaicos de silício cristalino (c-Si) constituem aproximadamente 90% da produção global, dos quais 35% são módulos de silício monocristalino (Sc-Si) e 55 % de silício multicristalino (mc-Si) (ARAÚJO et al., 2018, JEAN et al., 2015). Com essa rápida expansão, em 2017 a energia solar fotovoltaica já representava 2,14 % da produção global de eletricidade (IEA, 2018).

Já o Brasil possui 81 centrais fotovoltaicas que possuem uma potência total instalada de 0,935 GW e 31 025 unidades consumidoras com geração fotovoltaica distribuída com aproximadamente 0,293 GW. Portanto, no país há uma capacidade total instalada em sistemas fotovoltaicos de aproximadamente 1,23 GW (ANEEL, 2017, ANEEL 2018).

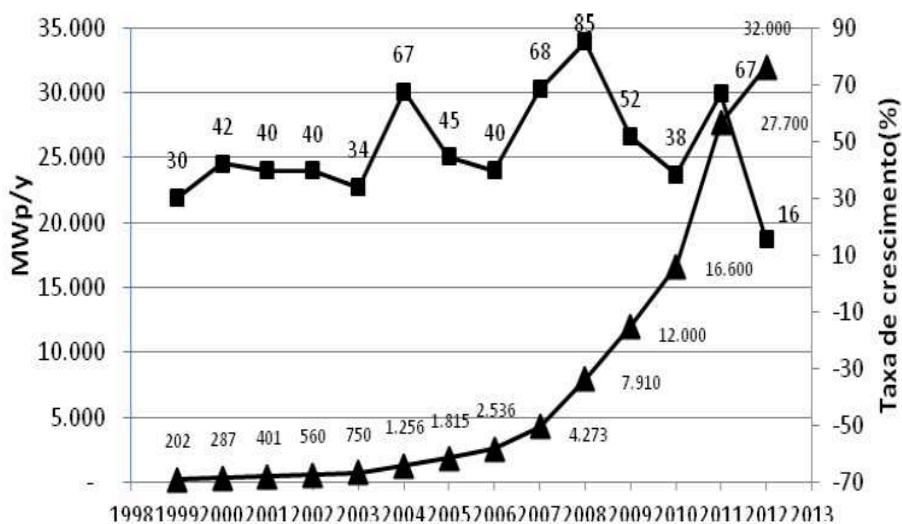


Figura 17- taxas anuais de crescimento e potência anual instalada de sistemas fotovoltaicos (FERREIRA NETO et al., 2015)

Em função de o país não possuir, rota química de purificação do SiGM, ele acaba exportando a maior parte de sua produção, para países que possuem essa tecnologia. O SiGE, é um produto de alto valor agregado em comparação ao SiGM, podendo custar de 30 a 50 vezes mais. Consequentemente o país está deixando de ganhar com está rota de purificação

(LUQUE; HEGEDUS, 2011, GUZZO, 2008). Sendo que, o principal entrave para a instalação do processo Siemens no país é o seu alto investimento que é em torno de 100 milhões de euros para uma fábrica com capacidade de produção anual de 1000 toneladas de SiGE (PIZZINI, 2010).

4.8.3.1.1 Processo Siemens

Nos métodos de purificação química, o SiGM é transformado, por meio de reações químicas, em composto de mais fácil purificação e decomposição. Isso facilita a obtenção do silício. Os compostos mais usados atualmente são o triclorossilano (HSiCl_3), o tetracloreto de silício (SiCl_4) e o silano (SiH_4). Sendo que, no processo Siemens, é utilizado o composto triclorossilano. A rota química é responsável por mais de 90% da produção do SiGS (CARVALHO; MESQUITA; ROCIO, 2014, OLIVEIRA, 2008).

Existe, basicamente em escala comercial apenas três processos de purificação química: processo Siemens, processo Union Carbide e o Ethyl. Muitos outros processos de rota química foram desenvolvidos, no entanto apenas os citados são utilizados, tendo destaque o processo Siemens, que foi desenvolvido na Alemanha na década de 1950 (SERODIO, 2009, MARQUES, 2013).

No processo Siemens a purificação segue basicamente as seguintes etapas: lixiviação e gaseificação do SiGM, destilação, e deposição do silício extremamente puro. No SiGM produzido comercialmente, as impurezas se encontram nos contornos de grão do silício. Antes de realizar a lixiviação ácida e a gaseificação o SiGM é fragmentado até granulometrias de 50 a 70 μm , obtendo-se o Si-pó (GUZZO, 2008, MARQUES, 2013, MOREIRA, 2009).

Após a obtenção do Si-pó, é realizado sua lixiviação e gaseificação (Figura 18). Na lixiviação ácida, dissolvem-se os metais encontrados normalmente nos contornos de grãos do SiGM e que ficam expostos quando são fragmentados. No entanto, ela é capaz de reduzir 90% em peso das impurezas Al, Fe, Ti e V e é ineficiente para remover o P, B e Cu. Como teores acima de 20 ppm de P e B tornam o silício inadequado para as aplicações fotovoltaicas e eletrônicas realiza-se a gaseificação do SiGM e também a sua lixiviação, que pode ser realizado com algum dos seguintes ácidos: ácido clorídrico (HCl), ácido fluorídrico (HF), ácido hiposulfuroso (H_2SO_2) ou o ácido nítrico (HNO_3) (GUZZO, 2008, MOREIRA, 2009).

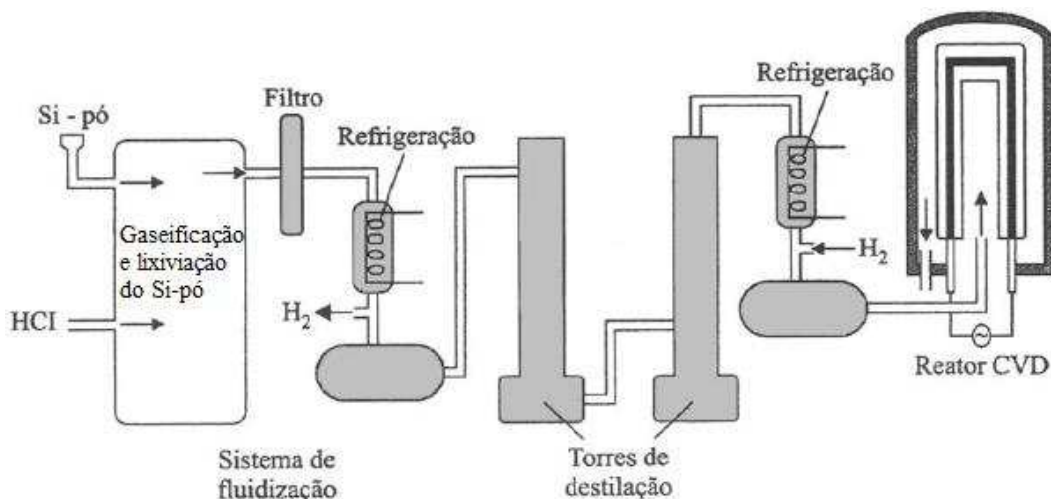
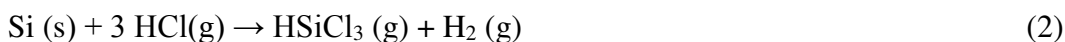


Figura 18- Processo Siemens (SZE, 1983 apud Moreira, 2009)

Se o ácido utilizado for o ácido clorídrico (HCl), a gaseificação e lixiviação ocorrem à aproximadamente 350 °C em um leito fluidizado, o que causa a hidrogenação do SiGM fragmentado (Si- pó), conforme a Reação 2 (MARQUES, 2013). No sistema (Figura 18), logo após a coluna de lixiviação existe um filtro, que é utilizado para retirar eventuais partículas de Si não reagido. Já a coluna de resfriamento, é utilizada para condensar o produto HSiCl_3 da reação e liberar o H_2 formado (SWART, 2003).



O triclorossilano (HSiCl_3) é escolhido devido à sua elevada taxa de deposição, seu baixo ponto de ebulição (31,8°C) e a sua volatilidade relativamente elevada. Essas características desse composto obtido, facilitam a redução do boro e do fósforo à nível de parte por bilhão (ppb). A reação (2) produz vários silanos indesejados como, tricloreto de alumínio (AlCl_3) e o tricloreto de boro (BCl_3). Porém, para eliminar esses silanos, é realizado uma destilação fracionada no triclorossilano, pois as impurezas contidas nele possuem diferentes pontos de ebulição (MARQUES, 2013).

Em seguida, o gás HSiCl_3 , entra em um reator CVD (Chemical Vapor Deposition), acompanhado de fluxos de H_2 injetados no sistema resultando na reação 3. Nesse reator ocorre a deposição química do silício sólido que estava na fase vapor, como detalhado na figura 19 (SWART, 2003).



Essa reação ocorre na presença de barras de silício ultrapuro previamente inseridas dentro do reator de CVD e é submetida a uma corrente elétrica durante todo o processo. No reator o triclorossilano entra em contato com as barras que estão à temperatura de 1100 ° C, o que causa sua dissociação térmica em Si, silana (SiCl_4), e ácido clorídrico (HCl) (CARVALHO; MESQUITA; ROCIO, 2014, MARQUES, 2013; OLIVEIRA, 2008).

Basicamente, a diferença entre o Siemens tradicional e o modificado consiste na utilização da silana (SiCl_4), que é submetida a fluxos de gases O_2 e H_2 formando sílica (SiO_2) e HCl gasoso, que são reutilizados no processo. O HCl produzido na reação 3, também é reutilizado. No processo Siemens modificado o controle da pureza do SiGS não é tão rigoroso quanto no SiGE. Isso resulta em redução no consumo de energia, o que torna a produção do SiGS mais barata em relação ao SiGE. Além disso, a destilação, nesta rota modificada, foi planejada para ser mais fácil e a deposição do silício pode ser feita em um reator de leito fluidizado (FBR - Fluidized Bed Reactor), ao invés de um reator de tipo Siemens (CVD) (CARVALHO; MESQUITA; ROCIO, 2014, CORTES, 2011).

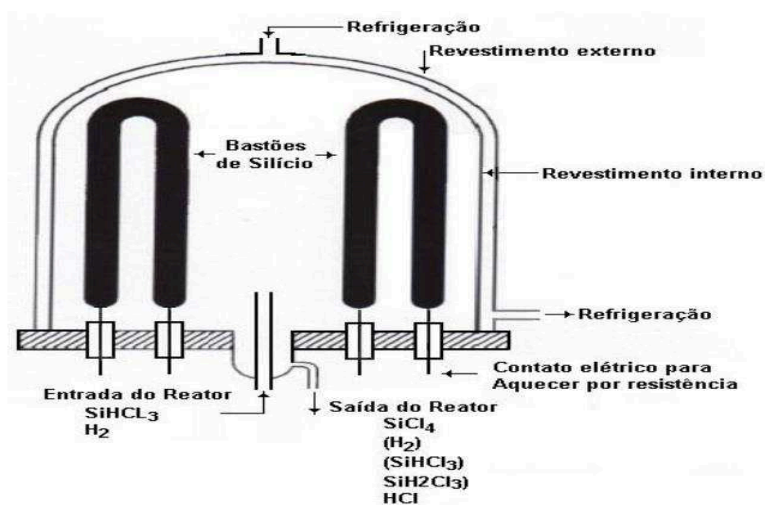


Figura 19 - Reator CVD utilizado para a deposição do silício policristalino (MARQUES, 2013).

O Si sólido obtido, que apresenta impurezas da ordem de 10^{-9} ppm, denominado de silício de grau eletrônico (SiGE) ou silício policristalino (pois ele é crescido na forma policristalina), se deposita lentamente nas barras de silício ultrapuro (CARVALHO; MESQUITA; ROCIO, 2014, MARQUES, 2013; OLIVEIRA, 2008).

O limite de crescimento dessas barras no reator CVD é de nove polegadas de diâmetro. Geralmente o processo de deposição é realizado até se atingir um tamanho desejado ou até esse limite (Figura 20). Após, essas barras são removidos e desfeitos em pequenos

pedaços de silício policristalino (MARQUES, 2013). Ou seja, ao final desta etapa tem-se o SiGE policristalino, que será o material de entrada no processo de solidificação direcional para produção de lingotes de silício monocristalino ou multicristalino (OLIVEIRA, 2008).

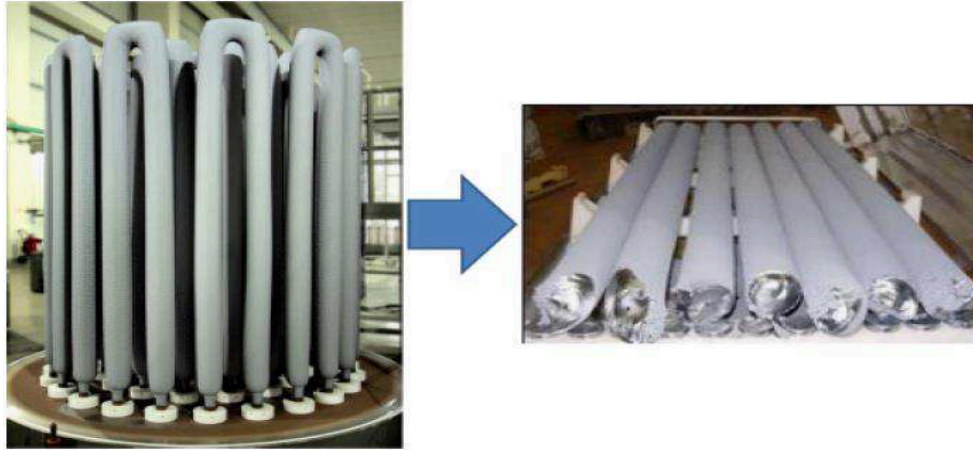


Figura 20 - Bastões de polisilício obtidos no processo Siemens (BYE; CECCAROLI, 2014)

Apesar do desenvolvimento de novas rotas alternativas, como a rota metalúrgica de purificação do silício, para atender a indústria fotovoltaica, a tendência para os próximos 10 anos é que a rota tradicional (processo Siemens), continuará dominando, conforme mostra a Figura 21 (LUQUE; HEGEDUS, 2011, ITRPV, 2018).

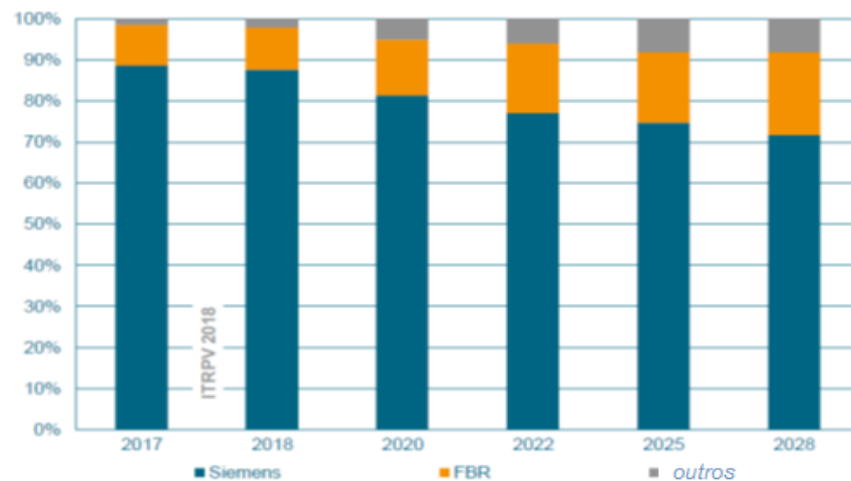


Figura 21-mudança esperada na participação das tecnologias de purificação do silício (ITRPV, 2018).

Em função do processo Siemens, estar se aproximando de seus limites de melhoria de custo de produção e que o processo FBR consome menos energia e sua instalação possui baixo investimento econômico, pressupõe-se que o mesmo aumentará gradativamente sua participação em relação ao processo Siemens (ITRPV, 2018, BYE; CECCAROLI, 2014).

Para os próximos anos, não se espera que outras tecnologias como silício de grau metalúrgico melhorado (SiGMM), produzam vantagens de custo significativos em comparação com as tecnologias convencionais (Siemens e FBR) de produção de polisilício. Mas espera-se que estejam disponíveis no mercado com uma pequena parcela de cerca de 1% em 2017 para cerca de 9% em 2028. (ITRPV, 2018)

4.8.3.2 Produção de SiGS por rotas alternativas

Apesar do processo Siemens produzir um silício de altíssima pureza, o mesmo apresenta algumas desvantagens: o processo gera compostos tóxicos e corrosivos (o HCl e o HSiCl_3); os subprodutos como o AlCl_3 e o BCl_3 , precisam ser tratados; temperaturas relativamente altas, de 350 °C para transformar o SiGM em compostos e de 1100 °C para dissociar termicamente o HSiCl_3 e as paredes do reator CVD precisam ser refrigeradas, para o silício não se depositar delas (MARQUES, 2013). Essas altas temperaturas e a refrigeração das paredes do reator, demandam muita energia (acima de 120 KWh/Kg de SiGE produzido) e consequentemente os custos desse processo para obter o SiGE, se concentram principalmente nesse insumo, o que o tornam muito caro, sendo que ele representa cerca de 20% a 25% do custo do módulo fotovoltaico cristalino. Além disso, esse processo pode trazer sérios problemas ambientais, caso ocorra vazamentos (PIACZEK-POPKO, 2017, PIZZINI, 2010).

Portanto, para resolver esses problemas econômicos e ambientais, as rotas alternativas (ou rotas metalúrgicas) surgiram com o objetivo de tentar atender a demanda, diminuir o custo e o consumo de energia (que é em torno de 25 a 30 kWh/kg de SiGS produzido por essa rota metalúrgica), a complexidade e os problemas operacionais presentes na rota química e produzir células solares com a mesma eficiência das fabricadas pelos meios tradicionais. Essa rota, com os objetivos destacados, também busca aumentar a competitividade da energia FV em relação as fontes de energia tradicionais e consequentemente aumentar a expansão do mercado fotovoltaico (SERODIO, 2009, MARQUES, 2013).

Nas rotas alternativas, o SiGM é purificado por rota metalúrgica (por processos físicos), obtendo-se sem a rota química o chamado silício de grau metalúrgico melhorado (SiGMM), derivado do termo em inglês Upgraded Metallurgical-Grade Silicon (UMG-Si), o qual é usado para a produção de células fotovoltaicas (CARVALHO; MESQUITA; ROCIO, 2014, CORTES, 2011).

A rota metalúrgica emprega uma combinação de diversas etapas de purificação: lixiviação; refusão em forno de feixe de elétrons; tratamentos em forno de aquecimento a plasma; tratamentos sob vácuo; tratamentos por injeção de gases reativos e solidificação direcional, conforme mostrado na Figura 16 (OLIVEIRA, 2008). Na solidificação direcional, a mesma tem sido utilizada para eliminar um grande número de impurezas importantes, que segregam na última porção, e que é eliminada após o processo de solidificação do lingote, deixando o Si sólido mais puro. Esse procedimento tende a reduzir em cerca de uma ordem de grandeza todos os elementos de impureza, à exceção do boro e do fósforo (FERREIRA NETO et al., 2015, SERODIO, 2009).

Essa combinação de etapas é realizada, pois cada uma delas elimina um certo tipo ou um grupo de impurezas. Porém, ainda não existe um consenso de quais dessas etapas utilizar e sua sequência para atingir um nível de pureza compatível com o SiGS. No entanto, o único consenso que existe dessa rota de produção de SiGMM diretamente a partir da redução carbotérmica é que deve-se utilizar carbono e quartzo de alta pureza (OLIVEIRA, 2008).

Esse consenso direcionou, praticamente todas as empresas que estão desenvolvendo essa rota metalúrgica, para realizarem uma seleção cuidadosa das matérias primas para minimizar os níveis de impurezas na etapa de redução carbotérmica (OLIVEIRA, 2008, BYE; CECCAROLI, 2014).

Apesar de não existir um “consenso” sobre qual a sequência de etapas de purificação seguir, a empresa canadense 6N Silicon afirma que consegue produzir o SiGMM com grau de pureza compatível com o SiGS, por rota metalúrgica. Porém, ela destaca, que seu produto apresenta alto teor de alumínio para se chegar ao silício monocristalino de mais alta eficiência fotovoltaica (18 a 20%) só conseguem produzir silício multicristalino (que apresentam 15 a 16% de eficiência). Portanto, existe a necessidade de aprimorar essa técnica, para diminuir esses níveis de alumínio (SERODIO, 2009).

Atualmente, com o silício cristalino obtido da rota tradicional, já conseguiu-se produzir células fotovoltaicas de silício monocristalino e multicristalinas com eficiências de $26.7 \pm 0.5 \%$ e $22.3 \pm 0.4 \%$, respectivamente. Já as eficiências máximas obtidas dos módulos monocristalino e multicristalino, que são mais baixas em função de diversas perdas que ocorrem nos módulos, são respectivamente de $24.4 \pm 0.5\%$ e $19.9 \pm 0.4\%$ (GREEN et al., 2017).

Uma outra empresa, que está pesquisando e desenvolvendo, a mais de 25 anos, a rota metalúrgica de purificação é a Elkem Solar, localizada na Noruega (SERODIO, 2009). Ela

tem como principais produtos o SiGMM e silício para: ligas especiais, indústria de fundição de carbono, e microsilica (MARQUES, 2013).

Apesar dos excelentes resultados alcançados pelo SiGMM produzido pela empresa Elkem Solar, ele ainda possui altos níveis de impurezas de boro (B) e o fósforo (P) para aplicações fotovoltaicas. Esses níveis são de 2 a 3 ordens de grandeza maiores que o SiGS obtido pelo processo Siemens (BYE; CECCAROLI, 2014).

4.8.3.3 Processamento final para se obter silício cristalino

Nesta seção do trabalho são apresentados o processamento final para obter-se o silício cristalino. São apresentados os processos de solidificação unidirecional Czochralski (também conhecido pela abreviação CZ) e o Float Zone (FZ) ou Zona de Flutuação para a produção de silício monocristalino (Sc-Si tipo Si-Cz ou tipo Si-FZ) e a técnica de Bridgeman para a produção de silício multicristalino (mc-Si).

As técnicas, de solidificação direcional, basicamente consistem na fusão do silício com altos níveis de pureza (em torno de 99,9999%) em um recipiente (cadinho) e em seguida realiza-se a solidificação do silício fundido em uma só direção. Tanto os processos de obtenção do silício monocristal quanto a técnica do silício multicristal seguem este conceito, apresentando apenas pequenas diferenças. Em ambos é feita a fusão e em seguida controla-se a direção do fluxo de calor para o resfriamento do cristal (SANTOS, 2014).

Os processos de solidificação direcional CZ e FZ tem como objetivo a obtenção de lingotes de Si monocristalino homogêneos e livres de defeitos (contornos de grão, discordâncias, etc. na sua estrutura cristalina), pois estas características são exigidas tanto na indústria de componentes eletrônicos, quanto na indústria fotovoltaica. Ambos diminuem a concentração de impurezas, à exceção do B e P (OLIVEIRA, 2008, SERODIO, 2009).

O silício monocristalino produz células solares com a maior eficiência em comparação ao silício multicristalino. Atualmente, o processo Czochralski é mais utilizado do que o processo de Zona de Flutuação (MARQUES, 2013). Apesar dessa etapa de crescimento direcional agregar valor no produto final, têm-se a compensação na maior eficiência de conversão das células que pode chegar a 20% ou mais (SERODIO, 2009). Sendo que wafers (lâminas) de silício monocristalino, representam atualmente aproximadamente 40% do custo da célula (ITRPV, 2018).

Na tentativa de diminuição do custo está se utilizando wafers com espessura cada vez mais fina. Essa diminuição foi de 320 μm para 180 μm . Isso leva a um uso mais eficiente e

econômico do silício. Apesar de que atualmente wafers monocristalinos de 160 μm já estão em produção, os wafers de espessura de 180 μm ainda são preferidos nas linhas de produção de células e módulos de silício monocristalino e multicristalino, devido principalmente a sua maior estabilidade. Tem-se a previsão que a espessura dos wafers de silício multicristalino se aproximará lentamente de um valor de 150 μm até 2025 e a espessura dos wafers de silício monocristalino seguirá uma redução de espessura mais rápida, atingindo 130 μm em 2028 (ITRPV, 2018; LUQUE; HEGEDUS, 2011).

Portanto, note que progressos significativos foram feitos para reduzir o consumo e o custo do silício na produção das células fotovoltaicas. É também utilizado uma relação de consumo de silício por potência elétrica da célula ($\text{g Si} / \text{W}$). Entre 2000 e 2008, o consumo diminuiu de 15-17 g / W a 7-9 g / W , disponibilizando milhares de toneladas de silício para fabricar mais células (LUQUE; HEGEDUS, 2011).

Além dessa diminuição da espessura, a fim de reduzir os preços, no início da expansão da indústria fotovoltaica, a mesma obtinha sua matéria-prima do SiGE de segunda (muitas referências à designam de rejeito do SiGE), menos dispendiosas do que as de primeira. Praticamente essa matéria-prima custou à indústria fotovoltaica, em média, um terço do SiGE de primeira (LUQUE; HEGEDUS, 2011).

Na Figura 22 é apresentado o histórico de variação do preço em US\$ por watt das células fotovoltaicas de silício cristalino no período de 1977 a 2015. Essa diminuição ocorreu graças a enormes investimentos em P&D, que resultaram em células de silício mais eficientes e com produção mais barata (FERREIRA, 2018).



Figura 22- Histórico de variação do preço das células fotovoltaicas de silício em US\$ por watt (BNEF, 2015 apud FERREIRA, 2018)

4.8.3.3.1 Processo Czochralski

O processo Czochralski, desenvolvido pelo polonês Jan Czochralski em 1918 e aperfeiçoado na década de 1950 é utilizado, para realizar o processo de cristalização do SiGE, onde o mesmo é realizado com um cristal semente de silício com orientação cristalográfica específica. Esse processo segue basicamente a sequência apresentada na Figura 23. A primeira etapa desse processo, é a fusão do SiGE em um cadinho, com dopantes que podem ser do tipo p ou do tipo n. Geralmente, os dopantes são o boro e o fósforo. Na próxima etapa é realizado o mergulho da semente, que é presa por uma haste, no silício fundido. Quando a amostra de silício (semente) toca o silício fundido ocorre um resfriamento na superfície do silício fundido, iniciando-se o processo de cristalização. Logo após o início da cristalização, o cristal em crescimento é puxado e rodado muito lentamente pela haste, ocorrendo a formação de um lingote monocristalino, do tipo n ou do tipo p, com a mesma orientação do cristal semente

(MORI, 2007, SWART, 2003).

Essa etapa de puxar o cristal monocristalino para fora do cadinho é realizada, pois quando o silício líquido se solidifica, seu volume aumenta em cerca de 9%, gerando tensões que acarretariam na ruptura do cadinho se o silício se solidificasse em seu interior (MOREIRA, 2009).

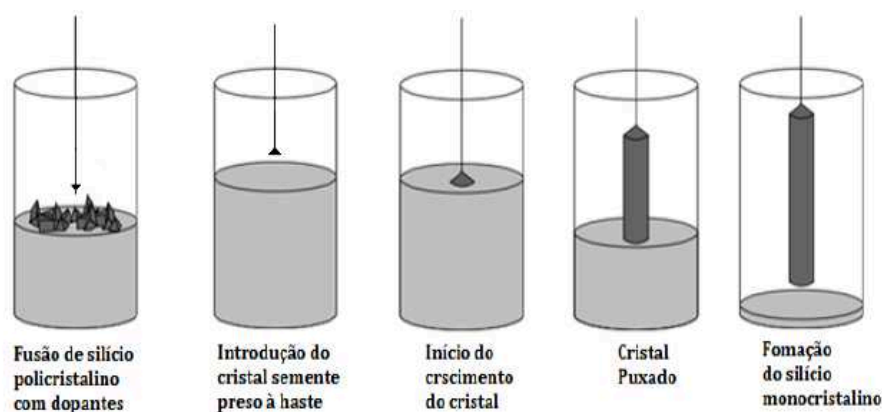


Figura 23 - Etapas do processo Czochralski (CZ) para a formação do lingote monocristalino (SWART, 2003)

O cadinho utilizado nesse processo deve ser de um material a base de silício, geralmente ele é de sílica vítrea (óxido de silício amorfo). Essa necessidade desse material é

para evitar que os componentes do cadinho se difundam e contaminem o silício fundido, visto que a temperatura de fusão do silício é bastante alta (SANTOS, 2014).

São vários os fatores que podem interferir na qualidade do silício monocristalino e muitos deles estão ligados diretamente com a qualidade do cadinho de sílica. Quando se utiliza sílica de alta pureza química na fabricação do cadinho, evita-se a contaminação do material fundido com B, P, Al e são observados tempos maiores de meia vida de recombinação, o que causa aumento da eficiência das células solares e evita-se vazios na estrutura cristalina (SANTOS, 2014).

Esses vazios possuem tamanhos que variam de 50 microns até 2 mm e são causados pelas bolhas presentes no cadinho. Caso estas bolhas existam na superfície do cadinho que está em contato com o silício fundido elas farão com que haja uma difusão dos gases contidos nelas para dentro do fundido, o que é uma fonte considerável de contaminação. As condições que ocorrem a fusão, no ar atmosférico e a altas temperaturas, são fatores agravantes no processo Czochralski, pois as bolhas sofrem um processo de crescimento nesse meio (SANTOS, 2014).

Portanto, para reduzir a formação de vazios na estrutura cristalina do silício, é preciso que o cadinho apresente em sua superfície o menor número de bolhas e que as mesmas sejam pequenas (tamanho aceitável entre 20 a 30 microns), pois elas se expandem até cerca de 200 microns durante a fusão e solidificação do silício (SANTOS, 2014).

Se o gradiente de temperatura na interface semente – silício fundido for gradual e bem controlado, tem-se uma solidificação com os átomos seguindo o mesmo arranjo atômico do cristal semente (Figura 24) (SWART, 2003). Para manter a homogeneidade dos gradientes térmicos radiais nesse processo, realiza-se a lentamente a rotação do cadinho e da semente em sentidos opostos (MOREIRA, 2009).

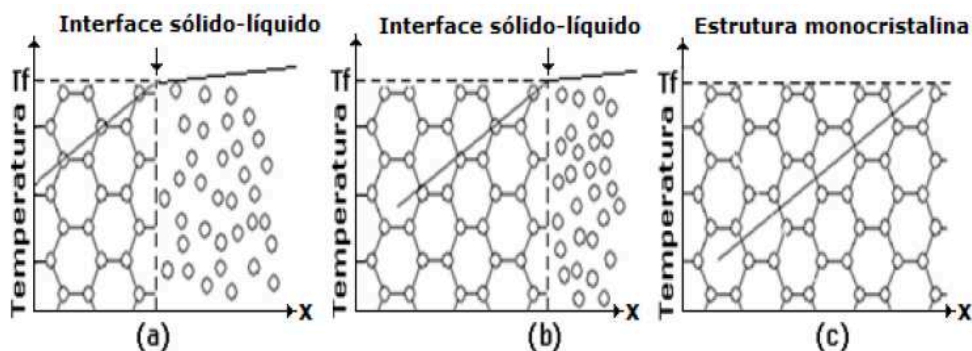


Figura 24 - ilustração do crescimento do cristal monocristalino no processo CZ (SWART, 2003).

Com esse processo, pode-se produzir lingotes monocristalinos com comprimento superior a 2 m e diâmetros de 30 cm. Sendo a qualidade do material produzido, diretamente dependente da sua taxa de resfriamento. Já em relação ao diâmetro, ele é influenciado pela temperatura, pela velocidade de elevação e rotação (MARQUES, 2013).

São destacadas algumas das vantagens do processo CZ: produz lingotes com elevada pureza, utilizados na indústria solar e eletrônica; maior simplicidade do processo, e lingotes com diâmetro e resistência mecânica maior que o processo fusão zonal (SWART, 2003). No entanto, o processo CZ, apresenta algumas limitações e desvantagens, como baixa taxa de produção do lingote, já que a velocidade do processo é da ordem de cm/hora e a necessidade de um cadinho de sílica de alta pureza para minimizar a quantidade de impurezas no material (SWART, 2003).

Após a obtenção do lingote monocristal do tipo n ou do tipo p, esse passa por processos mecânicos de usinagem, corte, desbaste, arredondamento das bordas, limpeza e polimento, obtendo-se, finalmente, as lâminas de silício monocristalino do tipo n ou do tipo p, chamadas de "wafers", que serão processados posteriormente de acordo com sua aplicação (MORI, 2007). Nessas etapas, de corte e desbaste do lingote monocristalino, têm-se a perda de boa parte do silício, pois a serra utilizada pode ser tão espessa quanto às próprias lâminas (MARQUES, 2013).

4.8.3.3.2 Processo Fusão Zonal Flutuante

Para resolver o problema de contaminação do silício pelo cadinho, desenvolveu-se o processo "Floating Zone" ou "Fusão Zonal Flutuante", que não necessita do uso de cadinhos, pois a própria tensão superficial do silício líquido é capaz de sustentar a zona que é fundida nesse processo (MOREIRA, 2009).

Nesse processo controla-se a distribuição das impurezas presentes no silício. Para realizar esse controle, são utilizados um tarugo (ou bastão) de silício policristalino, uma semente de silício monocristalino e uma espira de rádio frequência (RF), que são montados conforme mostra a figura 25. Ao ligar a fonte de sinal RF ocorre indução de corrente elétrica no sólido, o que causa localmente sua fusão (SWART, 2003; MARQUES, 2013).

A bobina de aquecimento por rádio frequência (RF), que percorre unicamente a região onde está o silício policristalino, gera uma zona fundida que é deslocada ao longo do tarugo, promovendo solidificação do material de acordo com a orientação cristalográfica da semente. A técnica Float Zone permite produzir um material com elevada qualidade (melhor que o

processo Czochralski), muito pelo fato que não existe contato entre o silício fundido e outros materiais, o que evita a contaminação por impurezas do lingote monocristalino obtido (MARQUES, 2013).

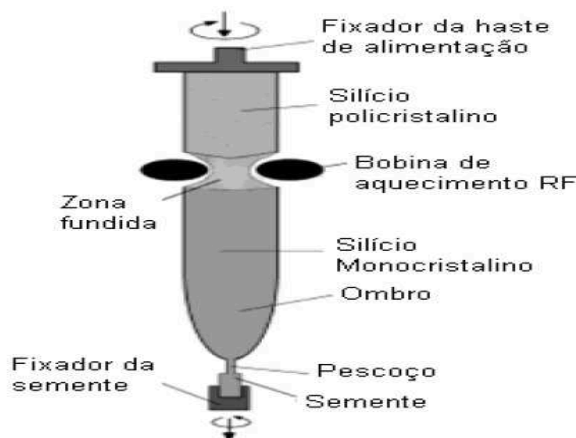


Figura 25- ilustração do processo FZ (SWART, 2003)

Essa técnica apresenta alto custo em comparação ao processo Czochralski, sendo que sua aplicação se justifica somente para alguns casos, como na fabricação de dispositivos de alta potência, detectores de radiação e alguns outros. A mesma não é utilizada na indústria fotovoltaica devido ao alto custo e porque existe uma preferência pelos wafers de silício feitas pelo processo Czochralski (SWART, 2003). Outra desvantagem é que o silício a ser purificado necessita estar em formato de barra (MOREIRA, 2009).

4.8.3.3.3 Obtenção do silício multicristalino

Para produção do silício multicristalino, a técnica mais usada e mais conhecida é processo de solidificação Bridgman. Primeiramente, nesse processo o SiGE é depositado no interior de um cadinho de quartzo que é revestido com nitreto de silício (Si_3N_4). Logo após, inicia-se o processo de fusão, que é realizado por aquecimento gerado por bobinas de indução eletromagnética que estão envoltas do cadinho (Figura 26). Como a temperatura de fusão do SiGE é entorno de 1410°C , o revestimento de Si_3N_4 é utilizado como uma camada antiaderente, impedindo a adesão do lingote de silício às paredes do cadinho de quartzo, quando este fundido se solidificar (LUQUE; HEGEDUS, 2011, GHENSEV, 2006).

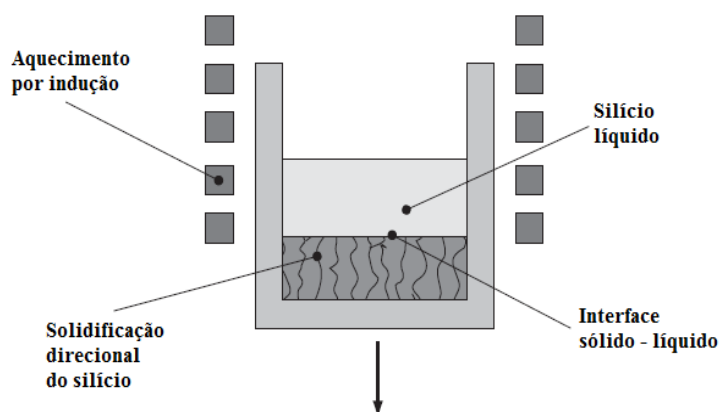


Figura 26 - Processo de solidificação Bridgeman (LUQUE; HEGEDUS, 2011).

A cristalização do silício fundido, inicia-se ao baixar o cadinho, conforme indica a seta na Figura 26, pois o afasta da zona de aquecimento das bobinas, ou seja coloca ele fora da área quente do forno. Esse processo de solidificação inicia-se no fundo do cadinho, pois esse local é o primeiro a atingir a temperatura abaixo da de fusão (1410°C) do silício (LUQUE; HEGEDUS, 2011).

Essa cristalização geralmente ocorre com uma velocidade média de $1,5\text{ cm/h}$, que corresponde a um peso de aproximadamente 25 kg/h para lingotes grandes. Essa solidificação lenta produz lingotes multicristalinos com grãos (defeito do cristal) unidirecionais de alguns centímetros de comprimento. O método Bridgeman consegue produzir lingotes retangulares de silício multicristalino com pesos de 450 Kg , dimensões de até $90 \times 90\text{ cm}$ e alturas com mais de 30 cm (LUQUE; HEGEDUS, 2011, MOREIRA, 2009). Mas esse tamanho pode variar e depende diretamente do tamanho do cadinho utilizado nesse processo (GHENSEV, 2006).

Observe que o silício obtido no processo Siemens se chama silício policristalino, e o obtido na solidificação direcional de silício multicristalino. É muito comum o silício policristalino (símbolo pc-Si) e multicristalino (símbolo mc-Si) serem considerados sinônimos, no entanto o silício multicristalino se refere a cristais com tamanho de grãos entre 1 mm e 10 cm e o silício policristalino entre $1\text{ }\mu\text{m}$ e 1 mm (RODRIGUES; FERREIRA NETO, 2016).

Como todos os métodos, esse possui vantagens e desvantagens. Ele foi desenvolvido como uma alternativa para substituir o processo Czochralski, apresentando um menor custo de produção, não requer equipamentos sofisticados e os volumes de produção são aproximadamente três vezes maiores (GHENSEV, 2006). Portanto, o menor custo das células

fotovoltaicas de silício multicristalino está relacionado principalmente ao custo mais barato de crescimento do lingote (PŁACZEK-POPKO, 2017).

Suas desvantagens são: o silício multicristalino produzido é usado apenas para aplicações fotovoltaicas e não para quaisquer outros dispositivos semicondutores, produz células solares com uma eficiência menor, em torno de 16%. Outra vantagem é que os lingotes multicristalinos podem fabricar células solares quadradas em contraste com o processo Czochralski, que são redondas. Isso possibilita a utilização quase completa da área do módulo (GOETZBERGER; HEBLING; SCHOCK, 2003, LUQUE; HEGEDUS, 2011).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Apesar de muitas referências abordarem que o silício possui uma enorme abundância na crosta terrestre, seus processos de purificação possuem uma série de desafios, como alto consumo de energia, alto investimento para a instalação das plantas de purificação e limitações técnicas e econômicas para purificar a níveis de aplicações fotovoltaicas o silício contido nos minerais silicatos. Sendo o quartzo leitoso o único mineral silicato que possui atualmente viabilidade técnica e econômica para ser purificado para aplicações fotovoltaicas.

Outro cuidado que deve-se ter é a respeito da informação da abundância e da presença do mineral quartzo em todo o mundo, pois de fato ele existe em todo o mundo mas não na forma de reservas de quartzo, que ocorre apenas em alguns países. O Brasil é um país onde o quartzo ocorre como reservas, sendo grande parte de suas reservas de origem hidrotermal, que são reservas constituídas basicamente de rochas de quartzo, apresentando poucas impurezas de outros minerais.

A mineração do quartzo leitoso é viável economicamente somente em reservas com rochas compostas quase que exclusivamente desse mineral. Essas rochas são veios hidrotermais, pegmatitos e rochas de quartzitos, sendo que para aplicações fotovoltaicas o quartzo é lavrado unicamente de veios hidrotermais e veios pegmatitos. A utilização das rochas de quartzitos, geram um produto final com níveis de impurezas superiores as aceitáveis para a indústria fotovoltaica. Sendo que elas são utilizadas como fontes de silício na produção de ligas ferro-silício, pois nessa produção é tolerado essas impurezas.

Deve-se observar, que nem todas as reservas de quartzo existentes no mundo possuem propriedades físicas e químicas para serem utilizadas para dadas aplicações. Antes de iniciar a mineração de qualquer reserva de quartzo, é realizado um estudo da sua geologia e da sua

composição química, para verificar se as impurezas presentes nela não inviabilizam a sua utilização industrial.

Infelizmente, existe uma divergência entre os valores apresentados no SUMÁRIO MINERAL de 2015 e ANUÁRIO MINERAL BRASILEIRO 2010, que é o último anuário divulgado. Ambos os documentos são da Agência Nacional de Mineração. Enquanto no Sumário Mineral de 2015 consta que as reservas brasileiras de quartzo são de 78 milhões de toneladas, no ANUÁRIO MINERAL BRASILEIRO 2010 há a informação de que as reservas brasileiras são de aproximadamente 350 milhões de toneladas de quartzo leitoso e de aproximadamente 6 milhões de toneladas para o cristal de quartzo. No SUMÁRIO, ainda consta que: informações sobre as reservas mundiais de quartzo são escassas. No entanto, sabe-se que o Brasil é detentor de 95% das reservas mundiais de quartzo. Conforme relatório técnico do Ministério de Minas e Energia, intitulado de “Perfil do quartzo”, essas reservas referem-se ao quartzo de todas as qualidades.

É bastante questionável essa enorme porcentagem e a divergência desses valores apresentados, pois a China é a maior produtora mundial de SiGM e de polisilício e não importa quartzo leitoso nem SiGM do Brasil, ou seja, na China deve existir consideráveis reservas de quartzo leitoso que não são divulgadas. No ano de 2017 ela produziu aproximadamente 65% (cerca de 4800 mil toneladas) da produção mundial total de SiGM e ferrosilício.

O Brasil exportou no ano de 2015 aproximadamente 99 mil toneladas de SiGM para os Estados Unidos (43%) e Reino Unido (43,9%). Esta informação de reservas mundiais do quartzo contido no SUMÁRIO MINERAL 2015, para ser mais correta deveria ser: o Brasil é detentor de 95% das reservas mundiais “conhecidas” ou que se tem acesso a informação das reservas dos outros países.

Para aplicações fotovoltaicas o SiGS, apresenta uma margem extremamente pequena em relação às impurezas toleráveis. Caso seja extrapolado essa margem, a produção de células fotovoltaicas é inviabilizada. É um grande desafio para as indústrias de purificação do SiGS se manterem dentro dessa margem, pois o processo em si introduz impurezas.

Em relação as fontes alternativas de silício, como os resíduos agrícolas, as mesmas ainda tem uma grande trajetória de desenvolvimento de pesquisas e tecnologias. Essas fontes vão ter que provar suas potencialidades, que deverão ser viáveis economicamente e ambientalmente, em termos de produção em massa e de desempenho das células fotovoltaicas, desenvolvidas a partir do silício obtido dessas fontes.

Já em relação aos métodos de purificação do silício, o método químico, baseado no processo Siemens, que atualmente é responsável por 90 % da produção de SiGS, continuará dominando até o ano de 2028, conforme o relatório do ITRPV 2018, tendo pouca participação o método metalúrgico de purificação. Essa dominância desse processo continuará, pois não se espera para os próximos dez anos, melhorias significativas na eficiência de remoção de impurezas pelo método metalúrgico de purificação, pois atualmente o SiGS produzido por esse método, ainda possuem altos níveis de impurezas de boro (B) e o fósforo (B) para aplicações fotovoltaicas. Esses níveis são de 2 a 3 ordens de grandeza maiores que o SiGS obtido pelo processo Siemens. Portanto, são enormes os desafios, que são econômicos, tecnológicos e ambientais, para as indústrias produzirem o SiGS.

6. REFERÊNCIAS

ABDALLAH, Said. **PROJETO QUARTZO INDUSTRIAL DUERÉ-CRISTALÂNDIA (TO)**. Goiânia: CPRM - Serviço Geológico do Brasil, 59 p. (Série Rochas e Minerais Industriais, nº 06), **2010**.

ABRAFE – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PRODUTORES DE FERROLIGAS E DE SILÍCIO METÁLICO. Disponível em: <<http://www.abrafe.ind.br/o-setor/dados-relevantes-do-setor>> Acesso em: 12/05/2018.

ADEBISI, J.a. et al. Potential of producing solar grade silicon nanoparticles from selected agro-wastes: A review. **Solar Energy**, [s.l.], v. 142, p.68-86, jan. **2017**. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2016.12.001>.

ANEEL – AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. 2018. Disponível em: <http://www2.aneel.gov.br/scg/gd/GD_Fonte.asp> Acesso em: 30/06/2018.

ANEEL – AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. Informações Gerenciais. dez. **2017**. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/documents/656877/14854008/Boletim+de+Informa%C3%A7%C3%B5es+Gerenciais+-+4%C2%BA+trimestre+2017/44ee3035-27e5-0398-e7e3-c612ec4dc994?version=1.2>>. Acesso em: 11/06/2018.

ANUÁRIO ESTATÍSTICO DO SETOR METALÚRGICO, **2016**. Ministério de Minas e Energia, MME. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1732813/ANU%C3%81RIO+METAL%C3%9ARGICO+2016_04.12.2017.pdf/4bdf06bd-3806-48d8-9a42-4013451076e4> Acesso em: 05/05/2018.

ANUÁRIO MINERAL BRASILEIRO, **2010**. Departamento Nacional de Produção Mineral, DNPM, Brasília. Disponível em: <<http://www.anm.gov.br/dnpm/paginas/anuario-mineral/arquivos/anuario-mineral-brasileiro-2010>> Acesso em: 03/05/2018.

ARAÚJO, Guilherme Pereira et al. COMPARAÇÃO E ANÁLISE DE MÓDULOS FOTOVOLTAICOS COM CÉLULAS DE SILÍCIO CRISTALINO. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENERGIA SOLAR, 7., **2018**, Gramado. p. 1 - 8.

BALTAR, Carlos Adolpho Magalhães; SAMPAIO, João Alves; CAVALCANTE, Patrícia Maria Tenório. Mica. In: LUZ, Adão Benvindo da; LINS, Fernando Antonio Freitas (Ed.). **ROCHAS E MINERAIS INDUSTRIAIS: USOS E ESPECIFICAÇÕES**. 2. ed. Rio de Janeiro: Cetem-mct, **2008**. Cap. 29. p. 649-661.

BARBOSA, Marília Inês Mendes; PORPHÍRIO, Ney Hamilton. **Caracterização Tecnológica de Lascas de Quartzo**. Rio de Janeiro: Cetem - Centro de Tecnologia Mineral, **1995**. 53 p. (Série Tecnologia Mineral, 69).

BYE, Gøran; CECCAROLI, Bruno. Solar grade silicon: Technology status and industrial trends. **Solar Energy Materials And Solar Cells**, [s.l.], v. 130, p.634-646, nov. **2014**. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2014.06.019>.

CARVALHO, Pedro Sérgio Landim de; MESQUITA, Pedro Paulo Dias; ROCIO, Marco Aurélio Ramalho. A rota metalúrgica de produção de silício grau solar: uma oportunidade para a indústria brasileira?. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 40, p. [205]-233, set. **2014**. Disponível em : <<https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/2901/1/A%20rota%20metal%C3%BArgica%20de%20produ%C3%A7%C3%A3o%20de%20sil%C3%ADcio%20grau%20solar.pdf>>. Acesso em : 11/03/2018.

CGEE - Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. **PRODUÇÃO DE SILÍCIO GRAU SOLAR NO BRASIL**. Nota Técnica Estudo Prospectivo em Energia Fotovoltaica. **2009**. Disponível em: <https://www.cgee.org.br/documents/10195/734063/Produção+de+silício+grau+solar+no+Brasil_Nota+Técnica+CGEE_13_5304.pdf/838757da-f731-4520-8f0d-5016fad66f19?version=1.0>. Acesso em: 10 mar. 2018.

CHRISTOPHERSON, Robert W.. **Geossistemas: uma introdução à geografia física**. 7. ed. Porto Alegre: Bookman, **2012**. 727 p.

CORREA, Monica. **VARIEDADES GEMOLÓGICAS DE QUARTZO NA BAHIA, GEOLOGIA, MINERALOGIA, CAUSAS DE COR, E TÉCNICAS DE TRATAMENTO**. 2010. 170 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de de Programa de Pós-graduação em Mineralogia e Petrologia, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, **2010**.

CORTES, Andresa Deoclídia Soares. **Desenvolvimento de Células Fotovoltaicas Utilizando Silício Metalúrgico Melhorado (Si-UMG)**. 2011. 183 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Área de Materiais e Processos de Fabricação, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, **2012**.

FAVACHO-SILVA, Maurício Darcy. **Variedades gemológicas de quartzo em Minas Gerais: geologia, mineralogia, causas de cor, técnicas de tratamento e aspectos mercadológicos**. 2000. 152 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós - Graduação em Geologia, Departamento de Geologia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, **2000**.

FERNANDES, José Augusto de Abreu Peixoto. **Potencialidades dos depósitos pegmatíticos de quartzo e de feldspato em Portugal**. 2006. 390 f. Tese (Doutorado), Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Portugal, **2006**.

FERREIRA, Agmar et al. Economic overview of the use and production of photovoltaic solar energy in brazil. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 81, p.181-191, jan. **2018**. Elsevier BV. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.06.102>>.

FERREIRA NETO, João B. et al. OBTENÇÃO DE SILÍCIO GRAU SOLAR POR ROTA METALÚRGICA. **Revista Brasileira de Energia Solar**, São Paulo, vi., n. 6, p.37-46, jul. **2015**.

GASIK, Michael M.. **Handbook of Ferroalloys**. Finland: Elsevier, **2013**. 506 p.

GHENSEV, Almir. **MATERIAIS E PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS**. 2006. 154 f. Monografia (Especialização) - Curso de Fontes Alternativas de Energia, Departamento de Pesquisa da Universidade Federal de Lavras, Lavras, **2006**.

GOETZBERGER, Adolf; HEBLING, Christopher; SCHOCK, Hans-werner. Photovoltaic materials, history, status and outlook. **Materials Science And Engineering: R**, [s.l.], v. 40, n. 1, p.1-46, jan. **2003**. Elsevier BV. <[http://dx.doi.org/10.1016/s0927-796x\(02\)00092-x](http://dx.doi.org/10.1016/s0927-796x(02)00092-x)>.

GÖTZE, Jens; MÖCKEL, Robert. **Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics**. Alemanha: Springer, **2012**. 366 p.

GREEN, Martin A. et al. Solar cell efficiency tables (version 51). **Progress In Photovoltaics: Research and Applications**, [s.l.], v. 26, n. 1, p.3-12, 14 dez. **2017**. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pip.2978>.

GUOQIANG, Tang et al. Numerical Simulations of a 96-rod Polysilicon CVD Reactor. **Journal Of Crystal Growth**, [s.l.], v. 489, p.68-71, maio **2018**. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.01.007>.

GUZZO, Pedro Luiz. Quartzo. In: LUZ, Adão Benvindo da; LINS, Fernando Antonio Freitas (Ed.). **ROCHAS E MINERAIS INDUSTRIAIS: USOS E ESPECIFICAÇÕES**. 2. ed. Rio de Janeiro: Cetem-mct, **2008**. Cap. 31. p. 681-721.

IEA – INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Snapshot of global photovoltaic markets 2018. Disponível em: < [http://www.iea-pvps.org/fileadmin/dam/public/report/statistics/IEA-PVPS -
_A_Snapshot_of_Global_PV_-_1992-2017.pdf](http://www.iea-pvps.org/fileadmin/dam/public/report/statistics/IEA-PVPS_-_A_Snapshot_of_Global_PV_-_1992-2017.pdf)> Acesso: 30/06/2018.

ITRPV - International Technology Roadmap for Photovoltaic: Results 2017. 9. ed. Alemanha: **2018**. 71 p. Disponível em: < <http://itrpv.net/Reports/Downloads/>> Acesso: 10/05/2018.

JEAN, Joel et al. Pathways for solar photovoltaics. **Energy & Environmental Science**, [s.l.], v. 8, n. 4, p.1200-1219, **2015**. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c4ee04073b>.

KOGEL, Jéssica Elzea et al. **Industrial mineral and rocks: commodities, markets and uses**. 7. ed. Colorado, USA: SME - Society For Mining, Metallurgy, And Exploration, **2006**. 1565 p.

LIMA, Marcos André de Jesus. **BENEFICIAMENTO DO RESÍDUO DO GARIMPO DE QUARTZO DE CRISTALÂNDIA/TO, PARA APLICAÇÃO EM CONCRETO DE PÓ REATIVO (CPR)**. 2015. 75 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Minas, Centro Universitário Luterano de Palmas, Universidade Luterana do Brasil, Palmas, **2015**.

LUQUE, Antonio; HEGEDUS, Steven. **Handbook of Photovoltaic Science and Engineering**. 2. ed. Espanha: Wiley, **2011**. 1168 p.

LUZ, Adão Benvindo da; BRAZ, Eliezer. **Quartzo**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, **2000**. 22 p. (SÉRIE ROCHAS E MINERAIS INDUSTRIAIS 2).

LUZ, Adão Benvindo da; LINS, Fernando A. Freitas. Areia Industrial. In: LUZ, Adão Benvindo da; LINS, Fernando Antonio Freitas (Ed.). **ROCHAS E MINERAIS INDUSTRIAIS: USOS E ESPECIFICAÇÕES**. 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, **2008**. Cap. 5. p. 103-123.

LUZ, Adão Benvindo da; LINS, Fernando A. Freitas; COELHO, José Mario. Feldspato. In: LUZ, Adão Benvindo da; LINS, Fernando Antonio Freitas (Ed.). **ROCHAS E MINERAIS INDUSTRIAIS: USOS E ESPECIFICAÇÕES**. 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, **2008**. Cap. 21. p. 467-486.

MATEUS, Suse Cárin de Almeida. **Caracterização de quartzos de origem pegmatítica para utilização industrial**. 2008. 135 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Geomateriais e Recursos Geológicos, Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Portugal, **2008**.

MARQUES, Péricles Sávio Garcia. **Caracterização e purificação de quartzo para indústria fotovoltaica**. 2013. 50 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, **2013**.

MINERALDATA. Séries Históricas do Setor Mineral Brasileiro. Disponível em: < http://mineraldata.cetem.gov.br/mineraldata/app/*> Acesso em: 05/05/2018.

MME - Ministério de Minas e Energia. **Perfil do Quartzo. Relatório Técnico 37**. **2009**. Disponível em:<http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P27_RT37_Perfil_do_Quartzo.pdf/3ea3802c-8da9-4012-a246-c722d750de1f> Acesso em: 10/04/2018.

MORAIS, Rubhia Marianna Maciel de. **PURIFICAÇÃO DE AREIAS PROVENIENTES DE RESÍDUOS DE PEDREIRA DE QUARTZITO POR FLOTAÇÃO**. 2007. 176 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Mineral, Engenharia de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, **2007**.

MOREIRA, Simone de Paula. **Purificação de silício metalúrgico por fusão zonal horizontal em forno de feixe de elétrons**. 2009. 325 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, **2009**.

MORI, V. **Metalurgia do silício: processos de obtenção e impactos ambientais**. Série Tecnologia Mineral, 41, CETEM/MCT, Rio de Janeiro RJ, Brasil, **2007**.

OLIVEIRA, Theógenes Silva de. **Refino de silício por solidificação por solidificação direcional**. 2008. 145 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, **2008**.

PIACZEK-POPKO, E.. Top PV market solar cells 2016. **Opto-electronics Review**, [s.l.], v. 25, n. 2, p.55-64, jun. **2017**. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.opelre.2017.03.002>.

PIZZINI, Sergio. Towards solar grade silicon: Challenges and benefits for low cost photovoltaics. **Solar Energy Materials And Solar Cells**, [s.l.], v. 94, n. 9, p.1528-1533, set. **2010**. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2010.01.016>.

PLANO NACIONAL DE MINERAÇÃO 2030. Ministério de Minas e Energia - MME, Brasília, **2011**. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1732821/Book_PNM_2030_2.pdf/f7cc76c1-2d3b-4490-9d45-d725801c3522> Acesso em: 05/05/2018.

PLATIAS, S.; VATALIS, K.i.; CHARALABIDIS, G.. Innovative Processing Techniques for the Production of a Critical Raw Material the High Purity Quartz. **Procedia Economics And Finance**, [s.l.], v. 5, p.597-604, **2013**. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s2212-5671\(13\)00070-1](http://dx.doi.org/10.1016/s2212-5671(13)00070-1).

RODRIGUES, G. F.; FERREIRA NETO, J. B. . REVISÃO DOS PROCESSOS DE CARACTERIZAÇÃO E PRINCIPAIS IMPUREZAS DO SILÍCIO PARA A PRODUÇÃO DE CÉLULA SOLAR. **60º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Águas de Lindóia, p.1457-1469, 16 maio **2016**.

SANTOS, Murilo Ferreira Marques dos. **Avaliação de jazidas brasileiras de quartzo mais adequadas para uso em sílica vítrea**. 2014. 161 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Departamento de Materiais, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, **2014**.

SCHMELA, Michael. Global Market Outlook: for solar power 2017-2021. Solar Power Europe, **2017**.

SERODIO, Leonardo Moutinho. **Estado da Arte da obtenção de Silício Grau Solar**. 2009. 47 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, **2009**.

SILVA, Ana Paula; SILVA, Diego Maekawa; FERREIRA, Maikelly Liciene Souto. **PIEZOELÉTRICIDADE**. 2009. 41 f. Curso de Engenharia Química, Departamento de Química, Universidade de Uberaba, Uberaba, **2009**.

Soares, L. G. L.; da Silva, E. B.; Garrido, F. M. S.; da Silva, F. A. N. G.; Amado, R. S.; Sampaio, J. A. BENEFICIAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE QUARTZO PARA OBTENÇÃO DE SILÍCIO GRAU METALÚRGICO HOLOS, vol. 5, **2012**, pp. 3-10. Disponível em: <<http://www.redalyc.org/html/4815/481549279001>> Acesso em: 14/ 04/ 2018.

SUMÁRIO MINERAL BRASILEIRO, **2015**. Departamento Nacional de Produção Mineral, DNPM, Brasília, vol 35. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2015>> Acesso em: 03/05/2018.

SUZUKI, Carlos K. and PEREIRA, José Tomaz V. Energia solar e produção de silício metálico baseado no programa QITS("Quartz Industrial Trade System").. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, **2000**, Campinas. Disponível em: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC0000000022000000100009&lng=en&nrm=abn>. Acesso em: 14/ 04/ 2018.

SWART, Jacobus W.. **Materiais Elétricos: Fundamentos e Semicondutores**, cap. 5. UNICAMP. Campinas, **2003**.

U.S. Geological Survel, Mineral Commodity Summaries. Janeiro, **2018**. Disponível em: <<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2018/mcs2018.pdf>>Acesso em: 24/05/2018.

VATALIS, Konstantinos I. et al. Market Developments and Industrial Innovative Applications of High Purity Quartz Refines. **Procedia Economics And Finance**, [s.l.], v. 14, p.624-633, 2014. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s2212-5671\(14\)00751-5](http://dx.doi.org/10.1016/s2212-5671(14)00751-5).

VIVACQUA, Daniel Nascimento. **CONSIDERAÇÕES SOBRE A FABRICAÇÃO NACIONAL DE MÓDULOS FOTOVOLTAICOS**. 2016. 93 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós- Graduação em Energia, Instituto de Energia e Ambiente, Universidade de São Paulo, São Paulo, **2016**.

WODITSCH, Peter; KOCH, Wolfgang. Solar grade silicon feedstock supply for PV industry. **Solar Energy Materials And Solar Cells**, [s.l.], v. 72, n. 1-4, p.11-26, abr. **2002**. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0927-0248\(01\)00146-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0927-0248(01)00146-5).